

200308817-3

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-299373

(P2004-299373A)

(43) 公開日 平成16年10月28日(2004.10.28)

(51) Int. Cl.⁷

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 2/01

C 0 9 D 11/00

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

テーマコード(参考)

2 C 0 5 6

2 H 0 8 6

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 108 頁)

(21) 出願番号 特願2003-302792 (P2003-302792)
 (22) 出願日 平成15年8月27日(2003.8.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-75066 (P2003-75066)
 (32) 優先日 平成15年3月19日(2003.3.19)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 高島 正伸
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 オゾンガスに対する堅牢性に優れるインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、硫黄含有化合物を含むインク受容層を有するインクジェット記録用媒体上に、イエロー染料を含有するイエローインク、マゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及びシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とするインクセットであって、該マゼンタ染料の酸化電位が0.8V(vs SCE)よりも貴であるインクジェット記録用インクセットを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、硫黄含有化合物を含むインク受容層を有するインクジェット記録用媒体上に、少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とするインクセットであって、該マゼンタ染料の酸化電位が0.8V (vs SCE) よりも貴であるインクジェット記録用インクセットを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項2】

更に、シアン染料の酸化電位が0.8V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録方法。 10

【請求項3】

硫黄含有化合物が、チオエーテル系化合物、チオウレア系化合物、スルホキシド系化合物、チオシアン酸系化合物、スルフィン酸系化合物、ジスルフィド系化合物及び硫黄含有複素環式化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐オゾン性等に優れた画像を形成することができるインクジェット記録方法 20 に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。

これらのカラー画像記録材料では、フルカラー画像を再現あるいは記録する為に、いわゆる減法混色法の3原色の色素（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。 30

インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。

【0003】

インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式があり、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。 40

【0004】

このようなインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（NO_x、オゾン等の酸化性ガス）の他SO_xなど）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更に、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好な3原色の色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢であること、更にインク受容層を有する受像 50

材料上に印字する際に環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが着色剤に強く望まれている。

【0005】

従来よりマゼンタ染料としては、カップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン等を用いたアゾ染料が広く使用されてきている。色相の良好なアゾ染料が知られている（例えば、特許文献1、2参照）が、光堅牢性が劣るという問題点を有する。これを改良するものとして最近良好な色相を有し光堅牢性を向上させた染料が開示されている（特許文献3参照）。しかしこれらの特許で知られている染料は、何れもオゾンなどの酸化性ガスに対する堅牢性は極めて不十分である。

【0006】

また、シアン染料としては、フタロシアニン染料やトリフェニルメタン染料が代表的である。最も広範囲に利用されているフタロシアニン系染料は、C.I. Direct Blue 86、同87、同199に代表され、これらはマゼンタやイエロー染料に比べ耐光性に優れるという特徴があるものの、昨今環境問題として取り上げられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによる変色や褪色が著しい。

これまで、耐オゾンガス性を付与したフタロシアニン系染料の報告はあるが（特許文献4～6参照）、いずれも酸化性ガス堅牢性の改良効果は甚だ不十分であり、更なる改良が望まれていた。

一方、Acid Blue 9に代表されるトリフェニルメタン系染料は、色相は良好であるが、耐光性、耐オゾンガス性が著しく劣る。

【0007】

イエロー染料としては、Direct Yellow 86、同120に代表されるようなアゾベンゼン系染料、あるいはAcid Yellow 17のようなビラゾロンアゾ染料、ピリドンアゾ染料などの複素環アゾ染料が用いられてきた。また、キノフタロン系染料もしばしば提案されている。しかしながら、これらの従来より知られている染料では、キノフタロン染料のように色相、特に吸収スペクトルの長波側の裾切れが良好であるものはオゾンや光に対して堅牢でないことが多く、アゾベンゼン系は堅牢ではあるが、長波側のすそ切れが悪いなど、色相と堅牢性を兼ね備えた染料がないというのが現状であった。

【0008】

色再現性に優れ且つ堅牢なフルカラー画像を得るためには、画像を構成する染料に以下の要件が求められる。

3 原色の各染料が優れた吸収特性をもつこと

広い色再現域を実現する3原色の染料の最適な組み合わせ

3 原色の各染料が高い堅牢性を有すること

染料の相互作用による堅牢性の悪化が生じないこと

3 原色の染料の堅牢性のバランスが取れていること

しかしながら、堅牢性、特に昨今インクジェット印刷で大きな問題となっているオゾンなどの酸化性ガスに対する堅牢性については、どのような構造或いは物性がオゾン堅牢性に対して有効に働くのかといった染料の性質に関する報告例はまったく無いため、染料の選択の為の指針が得られないのが現状である。さらには、光に対する堅牢性も兼ね備えているものを選択すると、さらに困難を極める。

【0009】

一方、インクジェット記録用媒体のインク受容層は、微粒子を水溶性樹脂を含むものがある。このインク受容層は、微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上する。しかしながら、このものは多孔質のため耐オゾン性に問題があった。

耐オゾン性を改善するために、硫黄系の添加剤を用いることは、すでに報告されている（例えば、特許文献7～10参照）。しかし、耐オゾン性は、これを用いないものに比べ優れるが、必ずしも満足に行くレベルのものではなかった。

【特許文献1】特開平11-209673号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特登第3020660号公報
 【特許文献3】特開2000-220649号公報
 【特許文献4】特開平3-103484号公報
 【特許文献5】特開平4-39365号公報
 【特許文献6】特開2000-303009号公報
 【特許文献7】特開2002-86904号公報
 【特許文献8】特開2002-36717号公報
 【特許文献9】特開2001-260519号公報
 【特許文献10】特開平7-314882号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、前記従来における問題点を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、かるオゾンガスに対する吸着性に優れるインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

所かる実状に鑑み、本発明者は、耐オゾン性優れるインクジェット記録方法を検討したところ、硫黄含有化合物を含むインク受容層を有するインクジェット記録用媒体と、従来知られていない特定の酸化電位を有する染料からなるインクセットとの組み合わせにより、予想外の顕著な耐オゾン性向上が観られることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

すなわち、本発明は、次のものを提供するものである。

【0012】

<1> 支持体上に、硫黄含有化合物を含むインク受容層を有するインクジェット記録用媒体上に、少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とするインクセットであって、該マゼンタ染料の酸化電位が0.8V (vs SCE) よりも貴であるインクジェット記録用インクセットを用いて画像形成すること特徴とするインクジェット記録方法。

【0013】

30

<2> 更に、シアン染料の酸化電位が0.8V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする<1>記載のインクジェット記録方法。

<3> 硫黄含有化合物が、チオエーテル系化合物、チオウレア系化合物、スルホキシド系化合物、チオシアン酸系化合物、スルフィン酸系化合物、ジスルフィド系化合物及び硫黄含有複素環式化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物であることを特徴とする<1>又は<2>記載のインクジェット記録方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明のインクジェット記録方法によれば、耐オゾン性等に優れる画像を形成することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

<インクジェット記録用インク>

ー染料ー

本発明では酸化電位が0.8V (vs SCE) よりも貴であるマゼンタ染料が用いられる。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1.1V (vs SCE) よりも貴であるものがさらに好ましく、1.15V (vs SCE) よりも貴であるものがさらに好ましく、1.2V (vs SCE) よりも貴であるものが最も好ましい。

更に、シアン染料が、酸化電位が0.8V (vs SCE) よりも貴であるものを併用

50

すると、グレイバランスがとれ好ましい。

【0016】

酸化電位の値は、試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい（酸化電位が貴である）ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表わす。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。

【0017】

酸化電位の値は、下記に詳述するが、化合物がボルタンメトリーにおいて陽極で、化合物の電子が引き抜かれる電位を意味し、その化合物の基底状態におけるHOMOのエネルギーレベルと近似的に一致すると考えられている。

10

【0018】

発明者らは着色画像のオゾン堅牢性について研究したところ、着色画像に用いる化合物の酸化電位とオゾン堅牢性との間に相関があり、酸化電位の値が飽和カロメル電極（SCE）に対してより貴である化合物を用いることにより、オゾン堅牢性が改良されることがわかった。

【0019】

着色画像のオゾン堅牢性が改良される理由としては、化合物とオゾンガスのHOMO（最高被占軌道）およびLUMO（最低空軌道）の関係によって説明できる。すなわち、着色剤のHOMOとオゾンガスのLUMOとの反応により着色剤が酸化されて、その結果着色画像のオゾン堅牢性が低下していると考えられるため、オゾン堅牢性を向上させるには、着色剤のHOMOを下げてオゾンガスとの反応性を低下させればよい。

20

【0020】

酸化電位の値（E_{ox}）は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry”（1954年 Interscience Publishers）やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods”（1980年 John Wiley & Sons）、藤嶋昭他著“電気化学測定法”（1984年 技報堂出版社）に記載されている。

【0021】

酸化電位の測定について具体的に説明する。酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーログラフィーを用いてSCE（飽和カロメル電極）に対する値として測定する。

30

また、用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著“電気化学測定法”（1984年 技報堂出版社）101～118ページに記載がある。

【0022】

酸化電位の値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料（例えばヒドロキノン）を用いて校正することにより、測定された電位の値の再現性を保証することができる。

40

【0023】

本発明における酸化電位は、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むN、N-ジメチルホルムアミド中（化合物の濃度は $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）で、参照電極としてSCE（飽和カロメル電極）、作用極としてグラファイト電極、対極として白金電極を使用し、直流ポーログラフィーにより測定した値を使用する。

【0024】

本発明に使用する染料は、上記の酸化電位を満足するものであればどのような構造のものでも使用できる。特にイエロー染料はもともと酸化電位が貴（HOMOが低い）ため、

50

構造上の制約が少ない。以下に上記酸化電位を満足するために必要な染料の構造について詳述する。

本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いて説明すると、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

【0025】

ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。

【0026】

上記置換基の他、一般に電子陰性度の高い原子を発色団の構成原子として多く含むほど酸化電位を貴とすることが出来る。したがって、例えば発色団の構成要素として、アリール基よりも不飽和ヘテロ環を用いたほうが酸化電位を貴とすることができる。電子陰性度の高いヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を挙げる事ができ、特に窒素原子が好ましい。

【0027】

従って、本発明で用いる染料は発色団がヘテロ原子で構成されているもの、不飽和ヘテロ環を含むもの、電子吸引性基を含むものが好ましい。

ヘテロ原子で構成されている好ましい発色団としては、アゾ染料、アゾメチン染料、フタロシアニン染料等を挙げる事が出来るが、特にアゾ染料が好ましい。

不飽和ヘテロ環としては、5 または 6 員の不飽和ヘテロ環が好ましく、チオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環などを例として挙げられる。不飽和ヘテロ環は、炭化水素環またはヘテロ環との縮合環を形成しても良い。含窒素ヘテロ環の場合には、窒素原子は 4 級化されていてもよい。また、互変異性となり得るヘテロ環については、互変異性体の 1 つのみを記載している場合でも、他の互変異性体も合わせて含まれる。上記のうち好ましいものはチアゾール環、イソチアゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環である。最も好ましくは、イソチアゾール環、ピラゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、ピリジン環である。

【0028】

好ましい電子吸引性の置換基としては、ハメットの σ_p 値が 0.40 以上の置換基が好ましく、さらに 0.45 以上の置換基が好ましく、0.50 以上の置換基が最も好ましい。また、発色団上の置換基として複数の電子吸引性基が存在する場合には、置換基の σ_p 値の総和が 0.50 以上のものが好ましく、0.60 以上が更に好ましく、0.70 以上が最も好ましい。 σ_p が 0.40 以上の電子吸引性基の具体例については、前述の、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) のものを挙げる事が出来る。

【0029】

本発明の好ましい染料は、下記一般式 (1) で表されるものの組み合わせである。

【0030】



【0031】

一般式 (I) において、Ch は不飽和ヘテロ環を含む発色団を表し、EWG は後述する σ p 値が 0.40 以上の電子吸引性の置換基をあらわす。n は 1 から 8 までの整数である。

Ch としては不飽和ヘテロ環を発色団に有するアゾ染料、フタロシアニン染料、アゾメチン染料、キノ系染料 (アントラキノ系染料、アントラビリドン染料等)、カルボニウム染料 (トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料等)、及びアジン系染料 (オキサジン、チアジン等) の各発色団が挙げられる。好ましいものは不飽和ヘテロ環を発色団に有するアゾ染料、フタロシアニン染料、アゾメチン染料、及びアントラビリドン染料であり、最も好ましいものは、不飽和ヘテロ環を発色団に有するアゾ染料、フタロシアニン染料である。

【0032】

マゼンタおよびイエロー染料として用いることのできる好ましいアゾ染料は下記一般式 (II) で表されるものである。

【0033】



【0034】

一般式 (II) において、Het (A) および Het (B) は 5 または 6 員不飽和ヘテロ環を表わす。Het (A) および Het (B) で表わされる不飽和ヘテロ環の例としては、チオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ビリジン環、ビリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環などが挙げられる。これらの不飽和ヘテロ環はさらに置換基を有している。不飽和ヘテロ環上の置換基同士が結合することで、炭化水素環または不飽和ヘテロ環との縮合環を形成しても良く、さらに縮合環上に置換基を有してもよい。含窒素不飽和ヘテロ環の場合には、窒素原子が 4 級化されていてもよい。また、互変異性となり得る不飽和ヘテロ環については、互変異性体の 1 つのみを記載している場合でも、他の互変異性体も含められる。

染料が水溶性染料である場合には、置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホ基および 4 級アンモニウム基等が含まれる。

【0035】

Het (A) および Het (B) で表わされるヘテロ環として好ましくは、チアゾール環、イソチアゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、ビリジン環、ピラジン環である。さらに好ましくは、イソチアゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、ビリジン環である。最も好ましくはピラゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、ビリジン環である。

【0036】

Het (A) および Het (B) は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基 (シクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基 (アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテ

10

20

30

40

50

ロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスホノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。中でもハロゲン原子、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスホノ基、ホスホリル基、ホスホノ基、ホスフィノイル基、ホスホニル基、ホスフィノイルオキシ基、ホスフィノイルアミノ基のような置換基を上げることができるが、なかでも電子吸引性基が好ましく、特に σp が 0.40 以上の置換基が好ましい。 σp が 0.40 以上の置換基としては、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスホノ基、ホスホリル基、電子吸引性基で置換されたアルキル基（トリハロメチル基、パーフルオロアルキル基、ジシアノメチル基、イミノメチル基等）、電子吸引性基で置換されたアルケニル基（トリシアノビニル基など）、4級塩置換基（スルホニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基）も挙げる事ができる。上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基などが挙げられる。

またヘテロ環上の置換基同士が結合することで、ヘテロ環と縮合環を形成しても良く、さらに縮合環上に置換基を有しても良い。

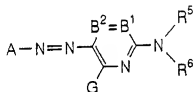
【0037】

好ましいマゼンタ染料としては、一般式 (M-1) で表されるものである。

【0038】

【化1】

一般式 (M-1)



【0039】

一般式 (M-1) 中、A は 5 員複素環アゾ成分 $A-NH_2$ の残基を表す。 B^1 および B^2 は各々 $-CR^1=$ および $-CR^2=$ を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が $-CR^1=$ もしくは $-CR^2=$ を表す。 R^5 および R^6 は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。

【0040】

G、 R^1 および R^2 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（複素環アミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、ア

ルキルもしくはアリールチオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。R¹とR⁶、またはR⁶とR⁶が結合して5または6員環を形成しても良い。

【0041】

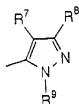
一般式(M-1)において、Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。複素環のヘテロ原子の例には、N、O、及びSを挙げることができる。好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0042】

【化2】

一般式

(a)



(b)



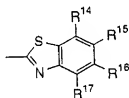
(c)



(d)



(e)



(f)



【0043】

上記一般式(a)から(f)において、R⁷からR²⁰はG、R¹、R²で説明した置換基と同じ置換基を表す。一般式(a)から(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(a)で表されるピラゾール環である。

【0044】

一般式(M-1)において、B¹およびB²は各々-CR¹=および-CR²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が-CR¹=又は-CR²=を表すが、各々-CR¹=、-CR²=を表すものがより好ましい。

【0045】

R⁵、R⁶は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキ

シカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル又はアリールスルホニル基、スルファモイル基を表わし、各基は更に置換基を有していても良い。 R^5 、 R^6 で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基を挙げる事ができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していても良い。ただし R^5 、 R^6 が同時に水素原子であることはない。

【0046】

G、 R^1 、および R^2 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

【0047】

Gで表される置換基としては水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、又は複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）又はアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していても良い。

【0048】

R^1 、 R^2 で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げる事ができる。各基は更に置換基を有していても良い。 R^1 と R^5 、または R^1 と R^6 が結合して5または6員環を形成しても良い。

【0049】

A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、 R^1 、 R^2 で挙げた置換基を挙げる事ができる。

【0050】

本発明の染料が水溶性染料である場合には、A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、G上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホ基及び4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホ基、及びスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

【0051】

本明細書において、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を意味

10

20

30

40

50

する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基及び置換アラルキル基のアリール部分はフェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、プロチル、イソプロチル、1-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロチル、4-スルホプロチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、及びアリル基をあげる事ができる。

【0052】

本明細書において、芳香族基はアリール基及び置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル及びm-(3-スルホプロチルアミノ)フェニルが含まれる。

10

【0053】

複素環基には、置換基を有する複素環基及び無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環基は5員又は6員環の複素環基が好ましい。前記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。前記複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基及び2-フリル基が含まれる。

20

【0054】

アルキル及びアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニル基、無置換のアルキル及びアリールスルホニル基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基及びフェニルスルホニル基をあげる事ができる。

【0055】

アルキル及びアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルフィニル基、無置換のアルキル及びアリールスルフィニル基が含まれる。アルキル及びアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基及びフェニルスルフィニル基をあげる事ができる。

30

【0056】

アシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

【0057】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

【0058】

アミノ基には、アルキル基、アリール基又は複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基及び複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が含まれる。

40

【0059】

アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基及びo-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

50

【0060】

複素環アミノ基には、置換基を有する複素環アミノ基及び無置換の複素環アミノ基が含まれる。前記複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。

【0061】

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基及び3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0062】

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基及びo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0063】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0064】

複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基及び無置換の複素環オキシ基が含まれる。前記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0065】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基及び無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0066】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基及び無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0067】

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基及び無置換基のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ及び3、5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0068】

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基及びアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3、3-ジメチルウレイド基及び3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0069】

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N、N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0070】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

10

【0071】

アルキル及びアリアルルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリアルルホニルアミノ基、及び無置換のアルキル及びアリアルルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニル-メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、及び3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0072】

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。

20

【0073】

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基及びジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0074】

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

30

【0075】

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0076】

カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

40

【0077】

アリアルオキシカルボニル基には、置換基を有するアリアルオキシカルボニル基及び無置換のアリアルオキシカルボニル基が含まれる。前記アリアルオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリアルオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリアルオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0078】

アリアルオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリアルオキシカルボニルアミ

50

ノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0079】

アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。前記アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

10

【0080】

複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基及び無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

【0081】

複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基及び無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフェンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

20

【0082】

複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基及び無置換の複素環スルホニル基が含まれる。前記複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

【0083】

複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基及び無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。前記複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

30

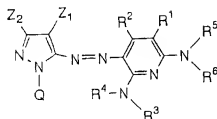
【0084】

本発明において、一般式(M-I)で表される染料は、好ましくは下記一般式(M-II)で表される染料である。

【0085】

【化3】

一般式(M-II)



40

【0086】

一般式(M-II)中、Z₁はハメットの置換基定数σ_p値が0.20以上の電子吸引性

50

基を表す。 Z_1 は σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げる事ができるが、中でも、炭素数2～20のアシル基、炭素数2～20のアシルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～20のアシルスルホニル基、炭素数6～20のアリールスルホニル基、炭素数1～20のカルバモイル基及び炭素数1～20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1～20のアシルスルホニル基、炭素数6～20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0087】

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 は一般式(M-1)と同義である。 R^3 、 R^4 は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。 Z_2 は水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。Qは5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記5～8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ビラジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環及びチアン環等が挙げらる。

【0088】

一般式(M-11)で説明した各基は更に置換基を有していても良い。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(M-1)で説明した置換基、G、 R^1 、 R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0089】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基)を例として挙げる事ができる。

ハメット σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、m-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、n-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げる事ができる。

【0090】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、及びヘテロ環(例えば、2-ベンゾチアゾール、2-ベンゾチアゾール、1-フェニル-2-ベンゾイミダゾール)を挙げる事ができる。 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基の

10

20

30

40

50

具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0091】

前記一般式 (M-1) で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R^5 及び R^6 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R^5 及び R^6 が共に水素原子であることは無い。

【0092】

G として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

【0093】

A のうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

【0094】

B^1 および B^2 がそれぞれ $-CR^1=$ 、 $-CR^2=$ であり、 R^1 、 R^2 は各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

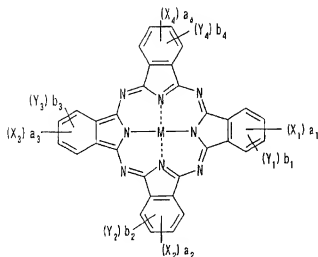
【0095】

好ましいシアン染料としては、下記一般式 (C-1) で表される染料を挙げる事ができる。

【0096】

【化4】

一般式 (C-1)



【0097】

一般式 (C-1) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 はそれぞれ独立に σp が 0.40 以上の電子吸引性基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はそれぞれ独立に一価の置換基を表す。M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

$a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 、および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。 $a_1 \sim a_4$ はそれぞれ独立に 0~4 の整数を表し、 $b_1 \sim b_4$ はそれぞれ独立に 0~4 の整数を表す。ただし $a_1 \sim a_4$ の総和は 2 以上であり、3 以上が好ましく、特に $a_1 = a_2 = a_3 = a_4$

= 1 である場合が最も好ましい。染料が水溶性染料である場合には、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基及び4級アンモニウム基等が含まれる。

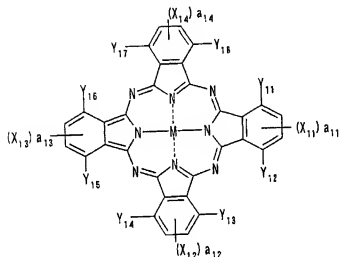
【0098】

前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン染料の中でも、一般式(C-II)で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に本発明の一般式(C-II)で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

【0099】

【化5】

一般式(C-II)



【0100】

一般式(C-II)において、 $X_{11} \sim X_{14}$ はそれぞれ独立に $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、又は $-CO_2R_1$ を表す。 $Y_{11} \sim Y_{18}$ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。Mは水素原子、金属原子又はその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化合物である。 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれそれぞれ $X_{11} \sim X_{14}$ の置換基数を表し、独立に1又は2の整数を表す。

Zはそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。

【0101】

一般式(C-II)中、 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ独立に1または2の整数を表し、特に好ましいのは $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$ であり、中でも特に好ましいのは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ のときである。

【0102】

X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} は、それぞれ全く同じ置換基であっても良く、あるいは例えば X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} が全て $-SO_2-Z$ であるが各Zは互いに異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であっても良く、あるいは例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_1R_2$ が同時に置換した場合のように、互いに異なる置換基を含んでも良い。

10

20

30

40

50

【0103】

一般式(C-II)で表されるフタロシアニン染料の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0104】

$X_{11} \sim X_{14}$ としては、各々独立に $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、または $-CONR_1R_2$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ 、または $-SO_2NR_1R_2$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。

【0105】

Zはそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合(ラセミ体での使用)が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0106】

R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。ただし R^1 、 R^2 が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合(ラセミ体での使用)が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0107】

$Y_{11} \sim Y_{18}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、及びスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、及びスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ独立に1または2であることが好ましく、特に全てが1であることが好ましい。Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

【0108】

前記(C-I)もしくは(C-II)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホ基及び4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホ基、及びスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)及び有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中少なくとも2個以上有するものが好ましく、特にスルホ基及び/又はカルボキシル基を少なくとも2個以上有するものが特に好ましい。

【0109】

前記一般式(C-II)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

10

20

30

40

50

【0110】

本発明で好ましく使用されるフタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引力性基を、フタロシアニンの4つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の σp 値の合計で1.6以上となるように導入することが好ましい。

【0111】

前記一般式(C-1)で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基 X_n ($n=1\sim4$)及び Y_m ($m=1\sim4$)の導入位置及び導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式(C-1)及び(C-11)で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0112】

(1) β -位置換型：2及び又は3位、6及び又は7位、10及び又は11位、14及び又は15位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

【0113】

(2) α -位置換型：1及び又は4位、5及び又は8位、9及び又は12位、13及び又は16位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料

【0114】

(3) α 、 β -位混合置換型：1～16位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料

【0115】

本明細書中において、構造が異なる（特に、置換位置が異なる）フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α 、 β -位混合置換型を使用する。

【0116】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井・小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン—化学と機能—」(P.1～62)、C. C. Leznoff & A. B. P. Lever 共著、VCH発行 'Phthalocyanines—Properties and Applications' (P.1～54)等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0117】

本発明の一般式(C-1)で表されるフタロシアニン化合物は、WO00/17275、同00/08103、同00/08101、同98/41853、特開平10-36471号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α 、 β -位混合置換型混合物として得られる。

【0118】

前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入して避けることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好まし

10

20

30

40

50

い。

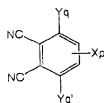
【0119】

それに対して、一般式 (C-II) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物 P) 及び/又はジイミノインドリン誘導体 (化合物 Q) を一般式 (C-III) で表される金属誘導体と反応させて得られる。あるいは下記式で表される 4-スルホフタル酸誘導体 (化合物 R) と一般式 (C-III) で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

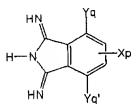
【0120】

【化6】

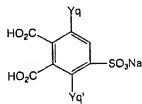
化合物 P



化合物 Q



化合物 R



10

【0121】

上記各式中、Xpは上記一般式 (C-II) におけるX₁、X₂、X₃、又はX₄に相当する。また、Yq、Yq'はそれぞれ上記一般式 (C-II) におけるY₁₁、Y₁₂、Y₁₃、Y₁₄、Y₁₅、Y₁₆、Y₁₇、又はY₁₈に相当する。化合物Rにおいて、M'はカチオンを表す。

【0122】

一般式 (C-III) : M-(Y)_d

一般式 (C-III) 中、Mは前記一般式 (C-II) のMと同一であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1～4の整数である。

【0123】

即ち、上記の合成法に従えば望みの置換基を特定の数だけ導入することができるのである。特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は一般式 (C-I) の合成法と比較して極めて優れたものである。

【0124】

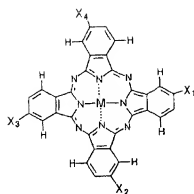
かくして得られる前記一般式 (C-II) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、Xpの各置換位置における異性体である下記一般式 (a) - 1 ~ (a) - 4 で表される化合物の混合物、すなわちβ-位置換型となっている。

【0125】

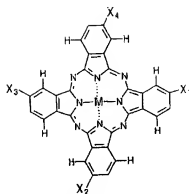
20

30

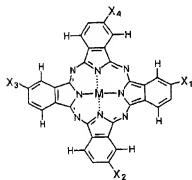
【化 7】



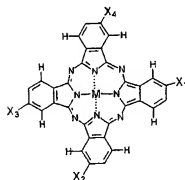
一般式(a)-1



一般式(a)-3



一般式(a)-2



一般式(a)-4

【0126】

上記合成法において、Xpとして全て同一のものを使用すればX₁₁、X₁₂、X₁₃およびX₁₄が全く同じ置換基であるβ位置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、Xpとして異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式(C-11)の染料の中でも互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できる為、特に好ましい。

【0127】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が0.8V(vs SCE)よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、中でもα、β位置混合置換型よりはβ位置換型の方が色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

【0128】

前記一般式(C-1)及び(C-11)で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従えば合成することが可能であり、特願2001-226275号、同2001-96610号、同2001-47013号、同2001-193638号に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0129】

本発明で用いるマゼンタ染料は酸化電位が0.8Vよりも貴であることを特徴とするが

10

20

30

40

50

、シアン染料として広く用いられているフタロシアニンは、会合体を形成している為に酸化電位が多少低くとも堅牢性を補償できるのに対し、マゼンタ染料は会合を形成するものではない為、堅牢性を高める為には酸化電位をシアン染料以上に貴に設定することが好ましい。

【0130】

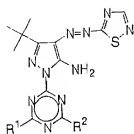
以下に本発明で用いることのできる染料の好ましい例を示すが、これらは本発明を詳しく説明するためのものであって、これらにより本発明は限定されない。尚、括弧内に染料の酸化電位を示す。

【0131】

まず、本発明に用いることのできる、イエロー染料の具体例〔Y-1～Y-35〕を挙げる。 10

【0132】

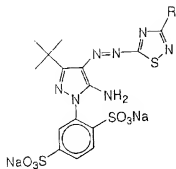
【化 9】



化合物 No.	R ¹	R ²	酸化電位 (V)
Y-5			1.37
Y-6	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	1.34
Y-7			1.35
Y-8			1.36
Y-9	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ Li		1.35
Y-10			1.39

【 0 1 3 4 】

【化 10】



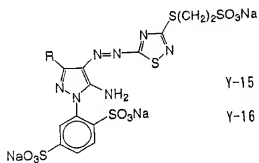
Y-11 $R = -S(CH_2)_2SO_3Na$ (1.20)

Y-12 $R = -Me$ (1.19)

Y-13 $R = -H$ (1.20)

Y-14 $R = -Ph$ (1.18)

10



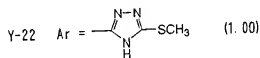
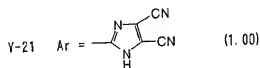
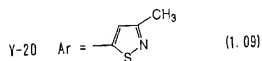
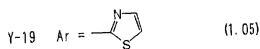
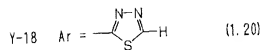
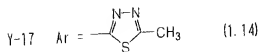
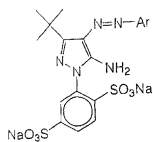
Y-15 $R = -Ph$ (1.16)

Y-16 $R = -OC_2H_5$ (1.16)

20

【0135】

【化 11】

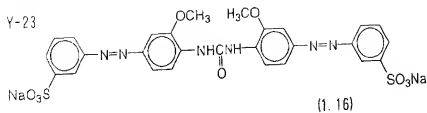


10

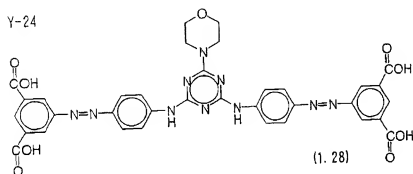
20

【0136】

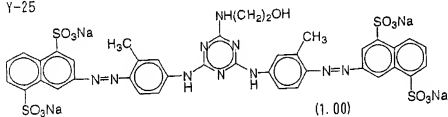
【化 1 2】



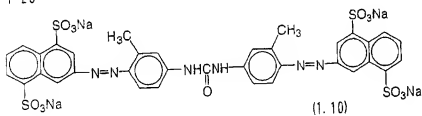
Y-24



Y-25



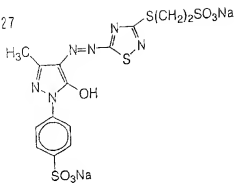
Y-26



【 0 1 3 7】

【化 13】

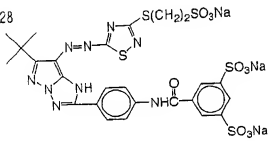
Y-27



(1. 01)

10

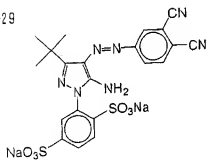
Y-28



(1. 32)

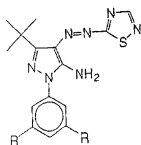
20

Y-29



(1. 01)

30

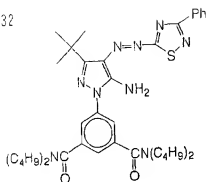
Y-30 R = —CON(C₄H₉)₂ (1. 20)Y-31 R = —CO₂C₈H₁₇ (1. 21)

40

【 0 1 3 8 】

【化 1 4】

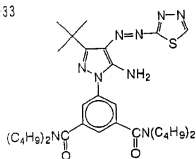
Y-32



(1. 21)

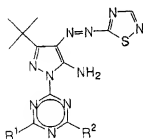
10

Y-33

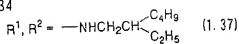


(1. 19)

20

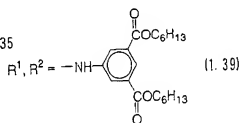


Y-34



30

Y-35



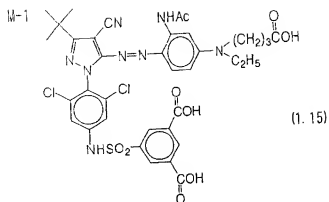
40

【0 1 3 9】

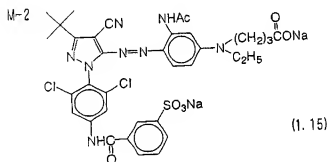
次に、本発明に用いることのできる、マゼンタ染料の具体例〔M-1～M-26〕を挙げる。

【0 1 4 0】

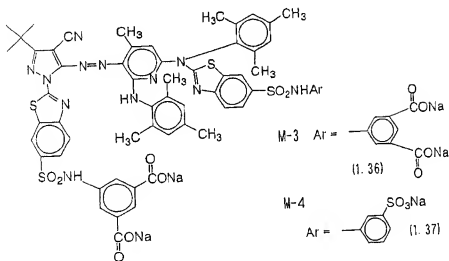
【化 1 5】



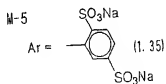
10



20



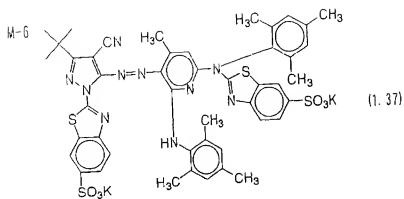
30



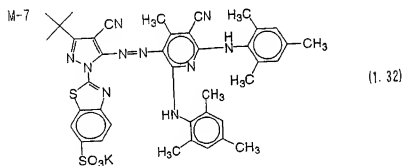
40

【 0 1 4 1 】

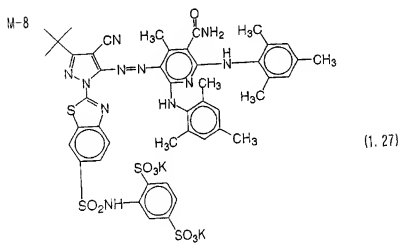
【化 16】



10



20



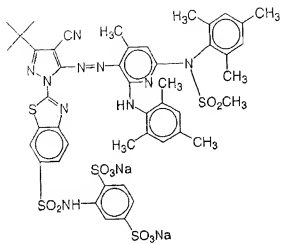
30

【 0 1 4 2 】

40

【化 17】

M-9

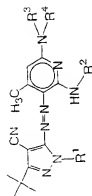


(1. 38)

10

【 0 1 4 3 】

【化 18】



化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	酸化電位 (V)
M-10					1.38
M-11					1.39
M-12					1.40
M-13					1.39

【0144】

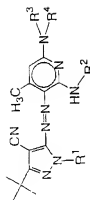
10

20

30

40

【化 19】



化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	酸化電位 (V)
M-14					1.40
M-15					1.37
M-16					1.36
M-17					1.38

【0145】

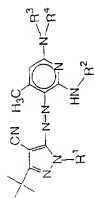
10

20

30

40

【化 20】



化合物 No	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	酸化電位 (V)
M-18					1.35
M-19					1.37
M-20					1.38

【0146】

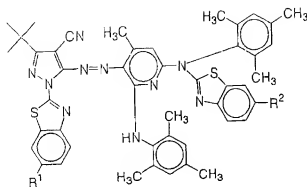
10

20

30

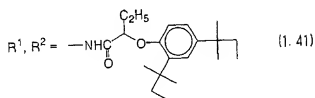
40

【化 21】



10

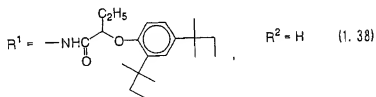
M-21



(1. 41)

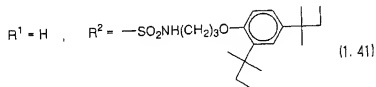
20

M-22



(1. 38)

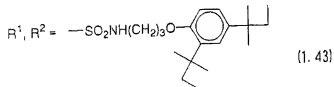
M-23



(1. 41)

30

M-24

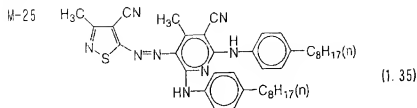


(1. 43)

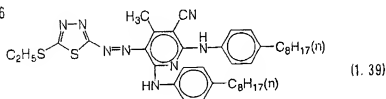
40

【 0 1 4 7 】

【化 22】



M-26



10

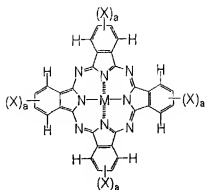
【0148】

次に、本発明に用いることのできる、シアン染料の具体例〔C-1～C-50〕を挙げる。

【0149】

20

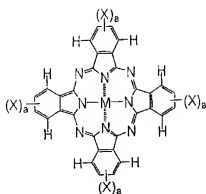
【化 23】



化合物 No.	M	X	(σ_p 値)	a	酸化電位 (V)
C-1	Cu		(0.65)	1	1.24
C-2	Cu		(0.65)	1	1.19
C-3	Cu		(0.65)	1	1.18
C-4	Cu		(0.65)	1	1.29
C-5	Cu		(0.65)	1	1.23
C-6	Cu		(0.65)	1	1.21
C-7	Cu		(0.65)	1	1.19
C-8	Cu		(0.77)	1	1.35

【0150】

【化 24】



10

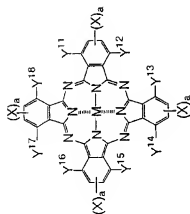
化合物 No.	M	X	(σ_p 値)	a	酸化電位 (V)
C-9	Cu		(-)	1	1.36
C-10	Cu		(0.77)	2	1.39
C-11	Cu			1	1.29
C-12	Cu			1	1.29
C-13	Cu		(0.68)	1	1.29
C-14	Cu		(0.68)	1	1.27

20

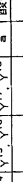
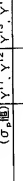
30

【0151】

【化 25】



表中 (Y¹¹, Y¹²), (Y¹³, Y¹⁴), (Y¹⁵, Y¹⁶), (Y¹⁷, Y¹⁸) の各組の具体例はそれぞれ独立に異なる。表

化合物No.	M	X	(σ _p 値) (Y ¹¹ , Y ¹² , Y ¹³ , Y ¹⁴ , Y ¹⁵ , Y ¹⁶ , Y ¹⁷ , Y ¹⁸)										酸化電位(V)
			Y ¹¹ , Y ¹²	Y ¹³ , Y ¹⁴	Y ¹⁵ , Y ¹⁶	Y ¹⁷ , Y ¹⁸	■						
C-15	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1	1.24	
C-16	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1	1.38	

【0152】

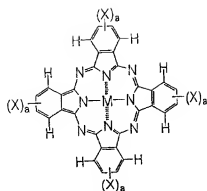
10

20

30

40

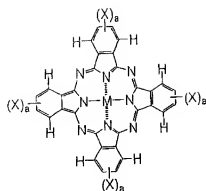
【化 2 6】



化合物 No.	M	X	(σ_p 値)	a	酸化電位 (V)
C-17	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_{17-n}$	(0.65)	1	1.23
C-18	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13-n})_2$	(0.65)	1	1.25
C-19	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	(0.65)	1	1.22
C-20	Cu	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(0.65)	1	1.21
C-21	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}(\text{CH}_3)_2$	(0.65)	1	1.25
C-22	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$		1	1.27

【0153】

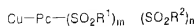
【化 27】









化合物 No.	M	X	(σ_p 値)	a	酸化電位 (V)
C-23	Cu		(0.68)	1	1.28
C-24	Cu			1	1.29
C-25	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{n}$	(0.77)	1	1.28
C-26	Cu		(0.77)	1	1.28
C-27	Cu	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{n}$	(0.77)	1	1.31
C-28	Cu	$-\text{SO}_2-\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{n}$	(0.77)	2	1.36

【0154】

【化 2 8】



化合物 No.	R ¹ (σ _p)	R ² (σ _p)	m : n	酸化電位 (V)
C-29	-C ₁₂ H ₂₅ (n) (0.77)	-C ₈ H ₁₇ (n)	1 : 3	1.28
C-30	-C ₈ H ₁₇ (n) (0.77)	 -OC ₄ H ₉ (n) (0.68)	2 : 2	1.29
C-31	-(CH ₂) ₂ CO ₂ C ₈ H ₁₇ (n) (0.77)	 -CH ₃ (0.68)	1 : 3	1.30
C-32	 -C ₈ H ₁₇ (1) (0.68)	 -OCH ₃ (0.68)	3 : 1	1.32
C-33	 -C ₁₂ H ₂₅ (0.68)	-C ₄ H ₉ (n) (0.77)	2 : 2	1.30
C-34	 -C ₁₂ H ₂₅	-C ₄ H ₉ (n)	1 : 3	1.30

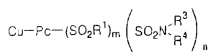
【0 1 5 5】




10

20

30

【化 29】



化合物 No.	R ¹ (σ _p)	$-\text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4$ (σ _p)	m : n	酸化電位 (V)
C-35	$-\text{C}_6\text{H}_{17}(\text{n})$ (0.77)	$-\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9(\text{n}))\text{C}_2\text{H}_5$ (0.65)	3 : 1	1.29
C-36	$-\text{C}_6\text{H}_{17}(\text{n})$	$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{n}))_2$ (0.65)	1 : 3	1.25
C-37	$-\text{C}_6\text{H}_{17}(\text{n})$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}$  (0.65)	3 : 1	1.28
C-38	 (0.68)	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (0.65)	1 : 3	1.26
C-39	 (0.68)	$-\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{17}(\text{n})$ (0.65)	2 : 2	1.28

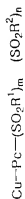
【0156】




10

20

30

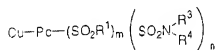
【化30】



化合物 No.	R ¹ (σ _p)	R ² (σ _p)	m : n	酸化電位 (V)
C-40	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	-(CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CH(OH)CH ₃	3 : 1	1.31
C-41	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	-(CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CH(OH)CH ₃	2 : 2	1.31
C-42	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	-(CH ₂) ₃ SO ₂ NH(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH	2 : 2	1.30
C-43	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K		1 : 3	1.32
C-44	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K		3.5 : 0.5	1.30
C-45	-(CH ₂) ₂ NHCO(CH ₂) ₂ CO ₂ Na (0.77)	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na (0.77)	2 : 2	1.30
C-46	-(CH ₂) ₂ NHCO(CH ₂) ₂ CO ₂ Na	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	1 : 3	1.30
C-47	 -(CH ₂) ₂ NHCO(CH ₂) ₂ CO ₂ Na (0.77)	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	1 : 3	1.31
C-48	-(CH ₂) ₃ N(CH ₂ CO ₂ Na) ₂	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	2 : 2	1.32

【0157】

【化31】



化合物 No.	R ¹	$\text{N} \begin{array}{c} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$ (σ _p)	m : n	酸化電位 (V)
C-49	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ K (0.65)	3 : 1	1.29
C-50	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ K	2 : 2	1.28

【0158】

10

20

30

40

50

本発明に適用しうる化合物例は、このほか特願2001-96610号、同2001-24352号、同2001-47013号、同2001-57063号、同2001-76689号、同2001-193638号、同2001-15614号、同2001-110457号、同2001-110335号にも記載されているが、これらに限定されるものではない。また、前記の各化合物は、ここに挙げた特許に記載された方法で容易に合成できる。

また、本発明のインクジェット記録用インクセットは、少なくとも1種のブラック染料を含有するブラックインクを構成要素に加えてもよい。

ブラック染料は、その極大吸収波長が500nmから700nmにあるものが好ましく、吸光度1に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅が100nm以上であるものが好ましい。

更に、ブラック染料の酸化電位は、0.8V (vs SCE) よりも貴であるものが好ましい。酸化電位は1.0Vよりも貴であるものがより好ましく、1.1Vよりも貴であるものが更に好ましい。

このように、酸化電位が0.8V (vs SCE) よりも貴であるマゼンタ染料、シアン染料及びブラック染料を併用することで画像の退色が進む際もグレイバランスがとれるので特に好ましい。

【0159】

ーインクジェット記録用インクー

本発明のインクジェット記録用インクセットは少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とする。各インクに含まれる染料としては、前述の各種染料が用いられる。通常、各インクは、親油性媒体や水性媒体中に染料を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。

必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において添加しうる。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0160】

前記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される

【0161】

前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10~50重量%含

行することが好ましい。

【0162】

前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5〜30重量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するの好ましい。

【0163】

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0164】

前記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマキンフェニル系、チオエーテル類、チオウレア類、ヘテロ環類などがあり(例えば特開2002-36717号公報、特開2002-86904号公報記載のもの)、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIの1ないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁〜137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0165】

前記防霉剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02〜1.00重量%使用するの好ましい。

【0166】

前記pH調整剤としては前記中和剤(有機塩基、無機アルカリ)を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェットの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6〜10と夏用に添加するのが好ましく、pH7〜10となるように添加するのがより好ましい。

【0167】

前記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明に係るインクジェット用インクの表面張力は25〜70mPa・sが好ましい。さらに25〜60mN/mが好ましい。また本発明に係るインクジェット用インクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベ

ンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンプロックポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N、N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型や、N、N-ジメチル-N-ラウリル-カルボメチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩含有ベタイン型両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157、636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0168】

前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0169】

本発明に係る染料が油溶性の場合に水性媒体に分散させる方法としては、特開平11-286637号、特開2001-240763、特開2001-262039、特開2001-247788のように染料と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特開2001-262018、特開2001-240763、特開2001-335734、特願2000-203857のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明における染料を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明における染料を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶媒、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、染料を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジターミル等)、超音波方式、高圧乳化工分散方式(高圧ホモジナイザー; 具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクローフルイダイザー、DeBEE2000等)を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細が記載されていて、本発明に係るインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0170】

前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジ

10

20

30

40

50

アセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0171】

本発明のインクセットに用いるインクは、インク100重量部に対して、染料を0.1重量部以上20重量部以下含有するのが好ましい。また、イエロー、シアンの各インクは、2種類以上の染料を併用してもよい。マゼンタインクは、酸化電位が0.8Vより貴であれば2種類以上の染料を併用してもよい。2種類以上の染料を併用する場合は、染料の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

近年高画質化を目的に、イエロー、マゼンタ、シアンの各インクがしばしば染料濃度の異なる2種類以上のインクから構成されるが、本発明においては、濃淡各インクで用いられる染料は、いずれも酸化電位が0.8Vより貴であることが望ましい。

【0172】

本発明において、同色相のインクとして2種類以上の異なるインクを用いる場合、1種のインク濃度に対して、他種のインク濃度が0.05~0.5倍であることが好ましい。

【0173】

本発明のインクセットは、フルカラーの画像形成に用いるものであるが、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0174】

＜インクジェット記録用媒体＞

本発明におけるインクジェット記録用媒体は、支持体上に、硫黄含有化合物を含むインク受容層を有する。

【0175】

硫黄含有化合物

本発明に用いる硫黄含有化合物は特に限定されないが、例えば、チオエーテル系化合物、チオウレア系化合物、スルホキシド系化合物、チオシアン酸系化合物、スルフィン酸系化合物、ジスルフィド系化合物及び硫黄含有複素環式化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物が好ましいものとして挙げられる。

【0176】

チオエーテル系化合物

チオエーテル系化合物は、水溶性の化合物でも油溶性の化合物でもよい。また、低分子でも高分子でもよく、分子中に、チオエーテル基を1個以上含むものであればよい。

チオエーテル系化合物は炭素原子数が2以上のものが好ましく、4以上のものが更に好ましい。

チオエーテル系化合物は、硫黄原子、炭素原子、水素原子の他に、更に孤立電子対を含む原子(例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子)を含むことが好ましい。

チオエーテル系化合物としては、例えば、次の一般式(1)で表されるものが挙げられる。

【0177】

$R_1 - (S - R_1)_m - S - R_2$ 一般式(1)

10

20

30

40

50

【0178】

一般式(1)において、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基またはそれらを含む基を表し、 R_1 と R_2 は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。ただし R_1 と R_2 の少なくとも一方は、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、(ポリ)エチレンオキシ基等の親水性基あるいはアミノ基、アミド基、アンモニウム基、含窒素ヘテロ環基、アミノカルボニル基、アミノスルホニル基等の塩基性窒素原子を有する基で置換されたアルキル基またはそれを含む基(たとえばこの置換アルキル基はさらにカルバモイル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基等の2価の連結基を介してチオエーテルの硫黄原子に結合していてもよい)である。 R_3 は置換されていてもよく、場合によっては酸素原子を有するアルキレン基を表す。 m は0~10の整数を表し、 m が1以上の場合 R_3 に結合する少なくとも1つの硫黄原子はスルホキシド基、スルホニル基であってもよい。また、 R_1 及び R_2 はそれぞれポリマーの残基であってもよい。

10

【0179】

一般式(1)の特に好ましい化合物は、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方がヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アンモニウム基で置換されたアルキル基を有する化合物である。またアミノ基置換アルキル基のアミノ基としては、アミノ基、モノアルキル(好ましくは炭素数1~5のアルキル基)置換アミノ基、ジアルキル(好ましくは炭素数1~5のアルキル基)置換アミノ基を含み、更に含窒素ヘテロ環基であることができる。以下に一般式(1)の化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0180】

【化 3 2】

- (1) $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
- (2) $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CHCOOH}$
- (3) $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
- (4) $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
- (5) $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
- (6) $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
- (7) $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
- (8) $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
- (9) $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{CHOHCCH}_2\text{OH}$
- (10) $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$
- (11) $\text{S} \begin{array}{c} \diagup (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2 \\ \diagdown (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2 \end{array} \text{S}$
- (12) $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
- (13) $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
- (14) $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$
- (15) $\text{HOOCCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_2\text{COOH}$
- (16) $\text{HOOCCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_2\text{COOH}$

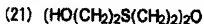
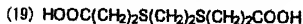
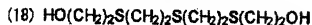
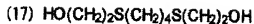
10

20

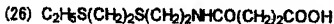
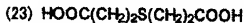
30

【0 1 8 1】

【化 3 3】



10

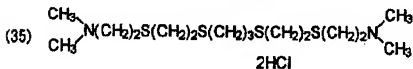
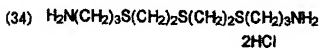
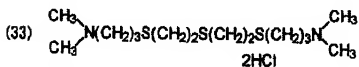
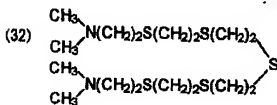
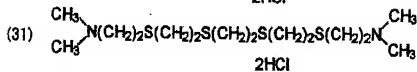
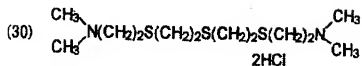
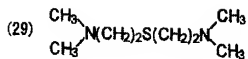


20



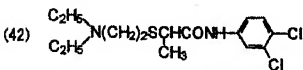
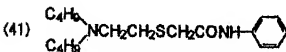
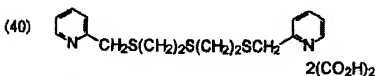
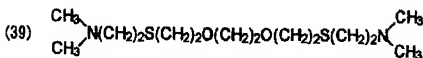
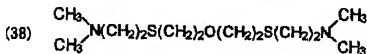
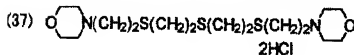
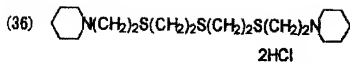
【 0 1 8 2 】

【化 3 4】



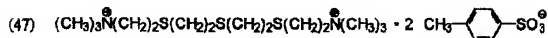
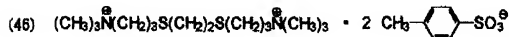
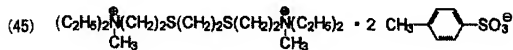
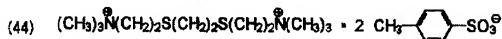
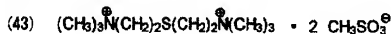
【 0 1 8 3 】

【化 3 5】



【 0 1 8 4】

【化 3 6】



【0185】

チオウレア系化合物

チオウレア系化合物としては、水溶性の化合物でも油溶性の化合物でもよい。また、低分子でも高分子でもよく、「 >N-C(=S)-N< 」で表される構造を分子中に1個以上有する化合物が挙げられる。

【0186】

このようなチオウレア系化合物としては、チオウレア、N-メチルチオウレア、N-アセチルチオウレア、1, 3-ジフェニルチオウレア、テトラメチルチオウレア、グアニルチオウレア、4-メチルチオセミカルバジド、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)-2 (3H) ベンズイミダゾールチオン、6-ヒドロキシ-1-フェニル-3, 4-ジヒドロピリミジン-2 (1H)-チオン、1-アリル-2-チオウレア、1, 3-ジメチル-2-チオウレア、1, 3-ジエチル-2-チオウレア、エチレンチオウレア、トリメチルチオウレア、1-カルボキシメチル-2-チオヒダントイン、チオセミカルバジド等が挙げられる。

【0187】

ジスルフィド系化合物

ジスルフィド系化合物としては、水溶性の化合物でも油溶性の化合物でもよい。また、低分子でも高分子でもよく、例えば次の一般式で表される化合物が好ましく、特にD L-α-アミノ酸、4, 4'-ジチオジモルフォリン、4, 4'-ジチオジブタン酸が好ましい。

【0188】



【0189】

式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子を含む有機基である。この有機基は、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子と共に置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の芳香族基、あるいは置換もしくは未置換の複素環基を形成したものであっても、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子に置換もしくは未置換の脂肪族基、芳香族基、複素環基またはアミノ基、ならびにイミノ基、酸素原子、黄原子等が結合した有機基であってもよい。また R_1 と R_2 は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。また R_1 と R_2 の上記した置換基は、アルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、アミド基、イミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基、ハロゲン原子等の置換基である。]

【0190】

スルフィン酸系化合物

スルフィン酸系化合物は、水溶性の化合物でも油溶性の化合物でもよい。また、低分子でも高分子でもよく、分子内にスルフィン酸骨格を1個以上含むものであればよい。

本発明に用いられるスルフィン酸化合物としては、次の一般式で表される化合物が好ましい。

【0191】



【0192】

〔式中、Rは置換または無置換のアルキル基（好ましくは炭素数6〜30）、置換または無置換のアリール基（フェニル基、ナフチル基等で、好ましくは炭素数6〜30）、ポリマー残基を表す。Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウムを表す。〕

【0193】

上記のRで表される基の置換基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基（好ましくは炭素数1〜20）、アルキル基（好ましくは単環または2環で、アルキル部分の炭素数が1〜3）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1〜20）、1もしくは2置換アミノ基（好ましくは炭素数1〜20のアルキル基、アシル基、アルキルもしくはアリールスル

10

20

30

40

50

ホニル基であり、置換の場合には置換基中の炭素数の総数は20以下であるもの)、1～3置換または無置換のウレイド基(好ましくは炭素数1～20)、置換または無置換のアリール基(好ましくは炭素数6～29の単環もしくは2環のもの)、置換または無置換のアリールチオ基(好ましくは炭素数6～29)、置換または無置換のアルキルチオ基(好ましくは炭素数1～29)、置換または無置換のアルキルスルホキシ基(好ましくは炭素数1～29)、置換または無置換のアリールスルホキシ基(好ましくは炭素数6～29で単環もしくは2環のもの)、置換または無置換のアルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1～29)、置換または無置換のアリールスルホニル基(好ましくは炭素数6～29で単環もしくは2環のもの)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～29で単環もしくは2環のもの)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～29)、スルファモイル基(好ましくは炭素数1～29)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、沃素)10、スルホン酸基、又はカルボン酸基などが挙げられる。

【0194】

これらの置換基は更に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、エステル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。これらの基は互いに連結して環を形成していてもよい。またこれらの基はホモポリマー又はコポリマー鎖の一部となってもよい。

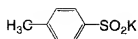
20

スルフィン酸系化合物の具体例を次に示す。

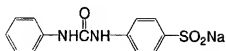
【0195】

【化 3 7】

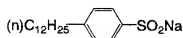
(A-1)



(A-2)

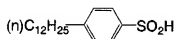


(A-3)

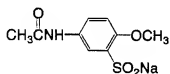


10

(A-4)

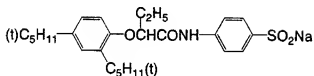


(A-5)



20

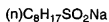
(A-6)



(A-7)



(A-8)

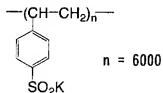


30

(A-9)



(A-10)



40

【0196】

チオシアン酸系化合物

チオシアン酸系化合物としては、チオシアン酸メチル、チオシアン酸エチル、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸カルシウム等が挙げられる。

【0197】

硫黄含有複素環式化合物

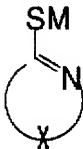
硫黄含有複素環式化合物としては、複素環を構成する原子の一つとして硫黄原子を含む

50

化合物、複素環置換メルカプト化合物及び複素環置換メルカプト化合物のメルカプト基がアルキル基、アリール基、アシル基、スルホン基などで置換された化合物が挙げられ、この内、次の一般式で表される化合物が好ましい。

【0198】

【化38】



10

【0199】

〔式中、Xは5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。該非金属原子群は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。〕

20

Mは、水素原子、アンモニウムイオン、または金属原子を表す。また、Xを含んで構成される5～7員環を含む基は他の構成要素と縮合して縮合環を形成していてもよい。〕

上記複素環置換メルカプト化合物の具体例としては、特開2000-94829号公報段落〔0027〕～〔0032〕に記載された化合物（1-1～1-32）などが挙げられる。

【0200】

スルホキシド系化合物

スルホキシド系化合物は、水溶性の化合物でも油溶性の化合物でもよい。また、低分子でも高分子でもよく、分子中にスルホキシド基を1個以上含むものであればよい。

30

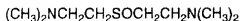
スルホキシド系化合物は、炭素原子数が2以上のものが好ましく、4以上のものが更に好ましい。

スルホキシド系化合物は、スルホキシド基、炭素原子、水素原子の他に、更に、孤立電子対を含む原子（例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子）を含むことが好ましい。

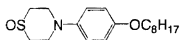
具体的化合物を以下に示す。

【0201】

【化39】

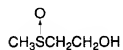
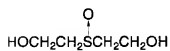
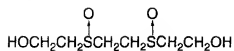


40

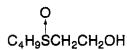
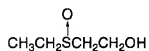


【0202】

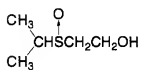
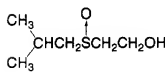
【化 4 0】



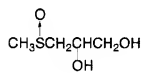
10



20

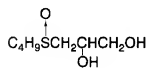
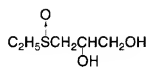


30

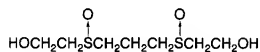
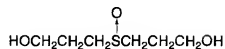


【 0 2 0 3 】

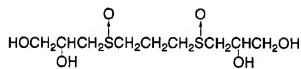
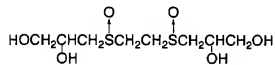
【化 4 1】



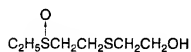
10



20

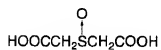
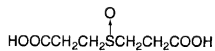


30

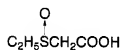
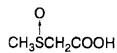


【 0 2 0 4 】

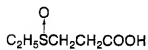
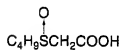
【化 4 2】



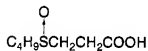
10



20

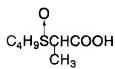
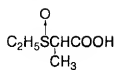


30

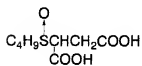
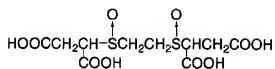


【 0 2 0 5 】

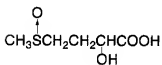
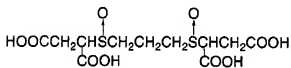
【化 4 3】



10



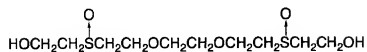
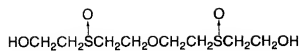
20



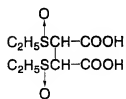
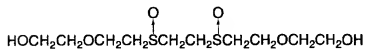
30

【 0 2 0 6 】

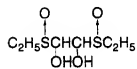
【化 4 4】



10



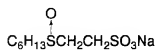
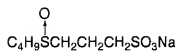
20



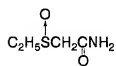
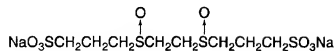
【 0 2 0 7】

30

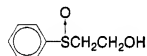
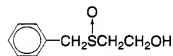
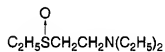
【化 4 5】



10



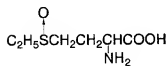
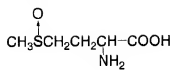
20



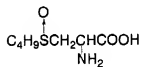
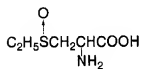
30

【 0 2 0 8 】

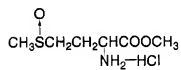
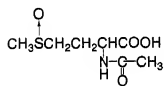
【化 4 6】



10



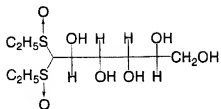
20



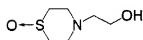
30

【 0 2 0 9 】

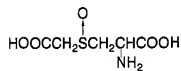
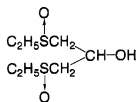
【化 17】



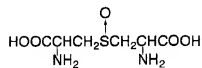
10



20

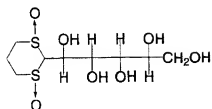
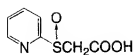


30

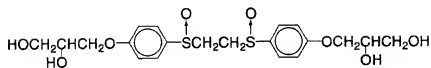


【 0 2 1 0 】

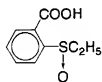
【化 4 8】



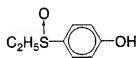
10



20

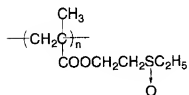
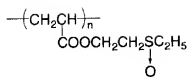


30

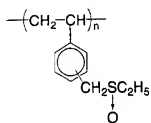


【 0 2 1 1】

【化 4 9】



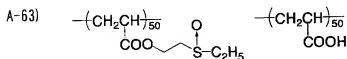
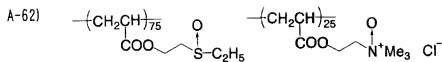
10



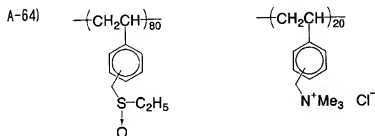
20

【 0 2 1 2 】

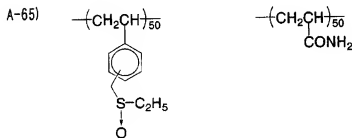
【化 5 0】



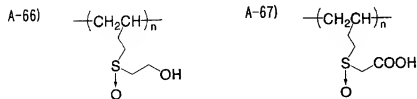
10



20



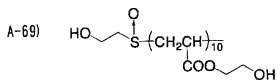
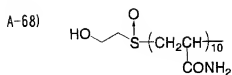
30



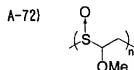
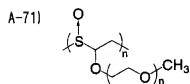
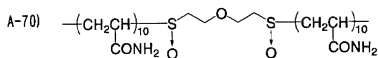
【 0 2 1 3】

40

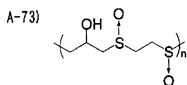
【化 5 1】



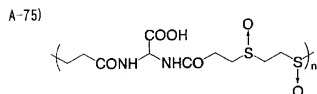
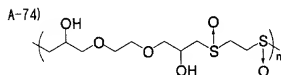
10



20



30



40

【0 2 1 4】

更に、本発明で用いられる硫黄含有化合物としては、スルホン系化合物、スルホンアミド系化合物、チオエステル系化合物、チオアミド系化合物、スルホン酸系化合物、チオスルホン酸系化合物、チオスルフィン酸系化合物、スルファミン系化合物、チオカルバミン酸系化合物、亜硫酸系化合物等が挙げられる。

【0 2 1 5】

本発明で用いられる硫黄化合物としては重合体でもよい。

50

本発明に用いる硫黄原子を含む重合体の合成法としては、重縮合、付加重合、重付加、付加縮合、開環重合、あるいは高分子反応による合成法等が挙げられる。これらのうち、本発明の重合体は付加反応で得られる重合体であることが好ましい。ここで、付加反応とは、炭素-炭素二重結合化合物への求核付加（例えばマイケル付加）、累積二重結合化合物（例えばイソシアネート）への求核付加、開環付加反応、あるいはラジカル付加反応等が挙げられる。

【0216】

重付加体としては、ポリウレタン〔例えば2価以上のイソシアネート基を有する有機イソシアネート化合物（例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）-シクロヘキサン、1, 5-ジイソシアネート-2-メチルペンタン、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等）とアルキルチオ基、アリールチオ基、チオカルボニル基、チオシアネート基のいずれかを有するポリオール（例えば2, 2'-チオジエタノール、3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオール、1, 4-ジアチン-2, 5-ジオール、3, 3'-チオジプロパノール、3-メチルチオ-1, 2-プロパンジオール、1, 5, 9, 13-テトラチアシクロヘキサデカン-3, 11-ジオール等）との重付加体〕；

ポリチオウレタン〔例えば2価以上のイソチオシアネート基を有する有機イソチオシアネート化合物（例えば、p-フェニレンジイソチオシアネート、4, 4'-メチレンジフェニルイソチオシアネート、イソフタロイルジイソチオシアネート、ヘキサメチレンジイソチオシアネート、オクタメチレンジイソチオシアネート等）とポリオール（例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等）との重付加体〕；

ポリチオ尿素〔例えば前記有機イソチオシアネート化合物と活性水素を有するポリアミン（例えば、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン等）との重付加体〕；

ポリスルフィド〔例えば、環状スルフィド（例えば、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、トリメチレンスルフィド、3-メトキシエタン等）の開環重合体〕；

ポリアミド-スルフィド〔例えば、メチレンビスアクリルアミドとジチオール（例えば、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、ジチオスレイトール、ジチオエリスリトール、2-メルカプトエチルエーテル）とのマイケル付加体〕；

ポリエーテル-スルフィド〔例えば、ビスエポキシ化合物（例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 2, 5, 6-ジエポキシシクロオクタン、4-ビニル-1-シクロヘキセンジエポキシド等）と前記ジチオール化合物との開環重付加〕；

ポリスルホン-スルフィド〔例えばジビニルスルホンと前記ジチオール化合物との重付加体〕等が挙げられる。

【0217】

付加重合体としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオカルボニル基、チオシアネート基のいずれかを有するビニルモノマー〔例えば、2-メチルチオエチル（メタ）アクリレート、2-エチルチオエチル（メタ）アクリレート、2-（ヒドロキシエチル）チオエチル（メタ）アクリレート、4-ビニルベンジルメチルスルフィド、4-ビニルベン

ジルチオアセテート、２－チオシアネートエチルビニルエーテル、チオシアネート酢酸ビニル等」の（共）重合体が挙げられる。また、連鎖移動剤としてメルカプト化合物〔例えば、２－メルカプトエタノール、エタンチオール、メチルチオグリコレート、チオグリセロール、２－アミノエタンチオール、メルカプト酢酸、１、２－エタンジチオール、１、３－プロパンジチオール、１、４－ブタンジチオール、２、３－ブタンジチオール、１、６－ヘキサジチオール、１、８－オクタジチオール、２、３－ジメルカプト－１－プロパノール、ジチオスレイトール、ジチオエリスリトール、２－メルカプトエチルエーテル、トリメチロールプロパントリス（２－メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）等〕を用いた共役ビニルモノマーのテロメリゼーションにより得ることもできる。

【０２１８】

さらに、本発明に用いる重合体は高分子反応により合成することも可能である。例えば、不飽和２重結合を有する重合体（例えばポリブタジエン、ポリイソプレン）へのメルカプト化合物（例えば、２－メルカプトエタノール、チオグリセロール、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、２－アミノエタンチオール、２－ジメチルアミノエタンチオール塩酸塩、２－ジエチルアミノエタンチオール塩酸塩、３－メルカプトプロパンスルホン酸等）のラジカル付加体、ポリアミン（例えばポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンジアミン）へのイソチオシアネート化合物（例えば、メチルイソチオシアネート、エチルイソチオシアネート、ブチルイソチオシアネート、アリルイソチオシアネート、シクロヘキシルイソチオシアネート、エトキシカルボニルイソチオシアネート等）の付加体等が挙げられる。

本発明に用いる重合体は、アルキルチオ基を有することが好ましく、さらに親水性基（例えばヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アンモニオ基、アミノ基等）を有するものが特に好ましい。

【０２１９】

さらに本発明に用いる重合体としてはアルキルチオ基を有するポリウレタン系樹脂が好ましく、さらにポリウレタンの合成時に、１価以上の水酸基を有する３級アミン化合物を共重合し、生成物を４級化剤により処理した、カチオン性ポリウレタン樹脂であることが特に好ましい。該３級アミンとしては、 N 、 N －ジメチルエタノールアミン、 N 、 N －ジエチルエタノールアミン、３－ジメチルアミノ－１－プロパノール、１－ジメチルアミノ－２－プロパノール、２－ジメチルアミノ－２－メチル－１－プロパノール、 N －メチルジエタノールアミン、 N －エチルジエタノールアミン、 N －ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルプロパノールアミン、３－（ジメチルアミノ）－１，２－プロパンジオール、２－〔〔２－（ジメチルアミノ）エチル〕－メチルアミノ〕エタノール、１，３－ビス（ジメチルアミノ）－２－プロパノール、 N ， N ， N' ， N' －テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）－エチレンジアミン等が挙げられる。また４級化剤としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、 p －トルエンスルホン酸メチル、 p －トルエンスルホン酸エチル、ハロゲン化物（塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化ベンジル、臭化ベンジル）等が挙げられる。

【０２２０】

本発明に用いる重合体の重量平均分子量は、１０００～１００００００が好ましく、２０００～１００００００がより好ましい。１０００未満では耐水性や経時ニジミの改良効果が得られず、１００００００を超えるとハンドリング適性が低下することがある。

【０２２１】

本発明に用いる重合体は、水溶性、あるいは水と混和性を有する有機溶媒に可溶であるか、もしくは水系乳化分散物として安定なものであることが好ましい。本発明において、上記水溶液とは室温２５℃で水に対して０．１質量％以上の溶解性を有する高分子物質を表し、該溶解性は０．５質量％以上が好ましく、特に１質量％以上がより好ましい。

また、上記自己乳化性とは、室温２５℃で水系分散媒体に対して０．５質量％以上の濃度で安定して乳化分散性を有する高分子物質を表し、該濃度は１質量％以上が好ましく、

10

20

30

40

50

特に3質量%以上がより好ましい。

【0222】

硫黄を含む重合体としては、下記式で表される部分構造を有するものが好ましい。

【0223】



【0224】

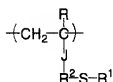
式中、Pは繰り返し単位を有するポリマー残基又はオリゴマー残基を示す。Yは単結合又は2個の連結基である。2個の連結基としては、エーテル結合、エステル結合、チオエステル結合、炭酸エステル結合、カルバモイル基、アルキレン基（たとえばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基）、アリーレン基（たとえばフェニレン基）、あるいはこれらの組み合わせからなる基が好ましく挙げることができる。

【0225】

これらのうち、更に下式単位を有する重合体が好ましい。

【0226】

【化52】



【0227】

式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。Jは単結合または2個の連結基（例えばーOー、ーCOOー、ーOCOー、ーCONR'ー）を表す。R¹は脂肪族基または芳香族基を表す。脂肪族基としてはアルキル基が好ましく挙げられ、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基があげられ、さらにこれらは置換基（たとえば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アミノ基、アンモニオ基、アルコキシ基など）を有していてもよい。芳香族基としては、アリール基（たとえばフェニル基、ナフチル基）、アラールキル基（たとえばベンジル基）、さらにはピリジル基があげられる。これらのうち、R¹としては炭素数1~12の（置換）アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、3-スルホキシプロピル基、2-アミノエチル基、N, N-ジメチルアミノエチル基、トリメチルアンモニオエチル基が好ましい。R²は置換基を有してもよいアルキレン基（たとえばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基）、アリーレン基（たとえばフェニレン基）を表し、炭素数1~8の（置換）アルキレン基が好ましい。

【0228】

また、本発明に用いる重合体は、さらに親水性基を有するものが好ましい。親水性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アンモニオ基、アミジノ基、等があげられ、ヒドロキシ基、アンモニオ基、アミノ基、カルバモイル基が特に好ましい。

本発明に用いる重合体は、水溶性であるか、もしくは水系乳化分散物として安定なものである。本発明において、上記水溶性とは室温25℃で水に対して0.1質量%以上の溶解性を有する高分子物質を表し、該溶解性は0.5質量%以上が好ましく、特に1質量%以上がより好ましい。

また、上記自己乳化性とは、室温25℃で水系分散媒体に対して0.5質量%以上の濃度で安定して乳化分散性を有する高分子物質を表し、該濃度は1質量%以上が好ましく、

特に3質量%以上がより好ましい。

【0229】

本発明に用いる重合体の重量平均分子量は、1000～1000000が好ましく、1000～1000000がより好ましい。1000未満では耐水性や経時ニジミの改良効果が得られず、1000000を超えるとハンドリング適性が低下することがある。

【0230】

本発明に用いる重合体の合成法としては、重縮合、付加重合、重付加、付加縮合、開環重合、あるいは高分子反応による合成法等が挙げられる。これらのうち、本発明の重合体は付加反応により得られる重合体であることが好ましく、例えば付加重合（例えばチオエーテル結合を有するビニル単量体のラジカル重合、メルカプト化合物を連鎖移動剤としたビニル単量体の重合）や、高分子反応（例えば反応性基を有する高分子側鎖への求核付加反応や、ラジカル付加反応）で得られるものを好ましく挙げることができる。

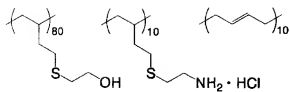
10

本発明に用いる重合体の好ましい具体例を次に示す。

【0231】

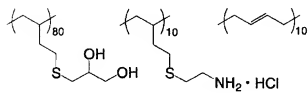
【化 5 4】

P-6



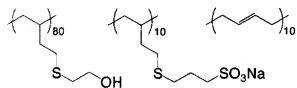
10

P-7



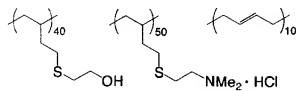
20

P-8



30

P-9

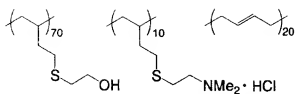


【 0 2 3 3 】

40

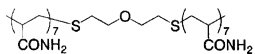
【化 5 5】

P-10

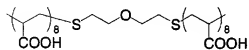


10

P-11

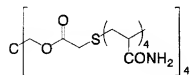


P-12



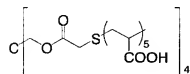
20

P-13



30

P-14

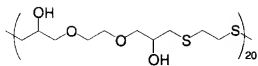


40

【 0 2 3 4 】

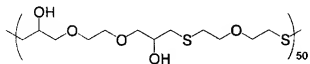
【化 5 6】

P-15



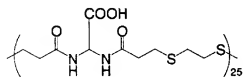
P-16

10



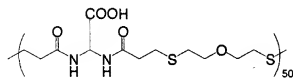
P-17

20



P-18

30



P-19

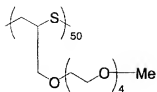
40



【 0 2 3 5】

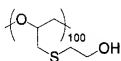
【化 5 7】

P-20



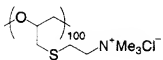
10

P-21

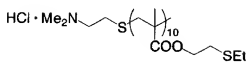


20

P-22

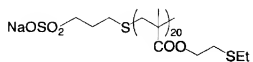


P-23



30

P-24

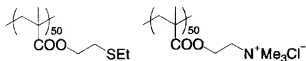


40

【 0 2 3 6】

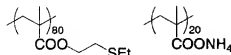
【化 58】

P-25



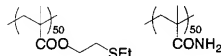
10

P-26



20

P-27



【0237】

本発明に用いる重合体は、支持体への塗布を考えると、水溶性、あるいは水との混和性のある有機溶媒に可溶である方が好ましいが、水分散性ラテックスの形態でも使用することが出来るため特に限定されない。

30

【0238】

本発明に用いる硫黄含有化合物の中で、チオエーテル系化合物、チオウレア系化合物、スルホキシド系化合物、複素環置換メルカプト化合物、硫黄含有複素環式化合物が好ましい。

本発明に用いる硫黄含有化合物は、低分子でも高分子化合物でもよく、水溶性でも油溶性でもよく、乳化物として塗布してもよい。特に好ましいものは、チオエーテル系化合物、チオウレア系化合物、スルホキシド系化合物である。

本発明に用いる硫黄含有化合物のインク受容層中の含有量は、0.1～5 g/m²が好ましく、特に0.3～3 g/m²が好ましい。

40

【0239】

本発明に用いるインクジェット記録用媒体のインク受容層は、微粒子間の空隙にインクを吸収するタイプのもので、水溶性樹脂にインクを吸収させるタイプのものでよい。

以下、主に前者のタイプのものについて説明する。

【0240】

このタイプのインクジェット記録用媒体は、支持体上にインク受容層を有するインクジェット記録用媒体において、該インク受容層が、硫黄含有化合物の他少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含有してなる。インク受容層は、微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上する。特に、インク受容層における該微粒子

50

の固形分含有量が50質量%以上、より好ましくは60質量%を超えていると、更に空隙率の高い多孔質構造を形成することが可能となり、十分なインク吸収性を備えたインクジェット記録用媒体が得られるので好ましい。ここで、微粒子のインク受容層における固形分含有量は、インク受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。

【0241】

(微粒子)

本発明に用いる微粒子としては、有機微粒子及び無機微粒子を挙げることができるが、インク吸収性及び画像安定性の観点から、無機微粒子を含有する方が好ましい。

上記有機微粒子としては、例えば、乳化重合、マイクロエマルジョン系重合、ソープフリー重合、シード重合、分散重合、懸濁重合等により得られるポリマー微粒子が好ましく、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアミド、シリコン樹脂、フェノール樹脂、天然高分子等の粉末、ラテックス、又はエマルジョン状のポリマー微粒子等を挙げることができる。

上記無機微粒子としては、例えば、シリカ（沈降、コロイド、ゲル、ゾル、又は熱分解）、カチオン変性シリカ（例えば、例示的且つ非限定的な実施態様におけるアルミナ処理シリカ）、カチオン高分子バインダー処理シリカ、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、擬ペーナイト、硫酸バリウム、クレイ、二酸化チタン、セッコウ、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、硫酸カルシウム、擬ペーナイト、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム等が挙げられる。これらの中でも良好な多孔質構造を形成する観点より、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子又は擬ペーナイトが好ましい。これら微粒子は1次粒子のまま用いても、又は2次粒子を形成した状態で使用してもよい。これら微粒子の平均一次粒径は $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 200nm 以下がより好ましい。

更に、平均一次粒径が 30nm 以下のシリカ微粒子、平均一次粒径が 30nm 以下のコロイダルシリカ、平均一次粒径が 20nm 以下のアルミナ微粒子、或いは平均細孔半径が $2\sim 15\text{nm}$ の擬ペーナイトがより好ましく、その中でもシリカ微粒子、アルミナ微粒子、擬ペーナイトがより好ましい。

【0242】

シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法シリカ微粒子と乾式法（気相法）シリカ微粒子とに大別される。前者の湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、後者の気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、及びケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元して気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ」とは該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を指す。本発明に用いるシリカ微粒子としては、特に、この「気相法シリカ」微粒子が最も好ましい。

【0243】

上記「気相法シリカ」は、含水シリカとは表面のシラノール基の密度、或いは空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高く三次元構造を形成するのに適している。この理由は必ずしも明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $5\sim 8\text{個}/\text{nm}^2$ と多く、シリカ微粒子が密に凝集（アグリゲート）し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $2\sim 3\text{個}/\text{nm}^2$ と少ないことから疎な軟凝集（フロキュレート）を形成し、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0244】

上記「気相法シリカ」は、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性及び保持率が高く、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで微細に分散を行えばインク受容層に透

10

20

30

40

50

明性を付与でき、高い発色濃度と良好な色相が得られるという利点がある。この様にインク受容層が透明であるということは、OHP等の透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な色相及び光沢が得られる点で貴重である。

【0245】

上記「気相法シリカ」の平均一次粒子径としては30nm以下が好ましく、20nm以下がより好ましく、特に10nm以下が好ましく、3~10nmが最も好ましい。該気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着し易いため、平均一次粒子径を30nm以下にすれば、空隙率の高い構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

10

【0246】

また、シリカ微粒子は、前記他の微粒子と併用してもよい。該他の微粒子と上記気相法シリカとを併用する場合、全微粒子中の気相法シリカの含有量は、30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。

【0247】

本発明に用いる無機微粒子としては、アルミナ微粒子、アルミナ水和物、これらの混合物又は複合物も好ましい。この内、アルミナ水和物は、インクを良く吸収し定着することなどから好ましく、特に、擬ペーマイト($Al_2O_3 \cdot nH_2O$)が好ましい。該アルミナ水和物は、種々の形態のものをを用いることができるが、平滑な層が容易に得られる観点よりゾル状のペーマイトを原料として用いることが好ましい。

20

【0248】

上記擬ペーマイトの細孔構造については、その平均細孔半径は1~30nmが好ましく、2~15nmがより好ましい。また、その細孔容積は0.3~2.0mL/gが好ましく、0.5~1.5mL/gがより好ましい。ここで、上記細孔半径及び細孔容積の測定は、窒素吸脱着法により測定されるもので、例えば、ガス吸脱着アナライザー(コールター社製の商品名「オムニソープ369」など)により測定することができる。

また、アルミナ微粒子の中では気相法アルミナ微粒子が比表面積が大きく好ましい。該気相法アルミナの平均一次粒子径としては30nm以下が好ましく、20nm以下がより好ましい。

【0249】

上記の微粒子をインクジェット記録用媒体のインク受容層に用いる場合は、例えば、特開10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号等公報に開示された態様でも、好ましく用いることができる。

30

【0250】

(水溶性樹脂)

本発明のインクジェット記録用媒体では、そのインク受容層が、上述の微粒子と共に水溶性樹脂を含有する態様が好ましい。

40

【0251】

上記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位として水酸基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂(例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、アセトアセチル変性PVA、カチオン変性PVA、アニオン変性PVA、シラノール変性PVA、ポリビニルアセタール等)、セルロース系樹脂[メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等)、キチン類、キトサン類、デンプン、エーテル

50

結合を有する樹脂〔例えば、ポリエチレンオキサライド（PEO）、ポリプロピレンオキサライド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル（PVE）等〕、カルバモイル基を有する樹脂〔例えば、ポリアクリルアミド（PAAM）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリアクリル酸ヒドロジド等〕などが挙げられる。

また、解離性基としてカルボキシ基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等も利用することができる。

【0252】

以上の中でも、特にポリビニルアルコール（PVA）系樹脂が好ましい。該ポリビニルアルコールの例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特許第2502998号、特許第3053231号、特開昭63-176173号、特許第2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号、特開昭58-181687号、特開平10-259213号、特開2001-72711号、特開2002-103805号、特開2000-63427号、特開2002-308928号、特開2001-205919号、特開2002-264489号等に記載されたもの等を使用できる。

また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開2001-205919号、特開2002-264489号公報等に記載の化合物、及び特開平11-165461号公報の段落番号〔0011〜0014〕に記載の化合物等も挙げられる。

【0253】

これら水溶性樹脂は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。また本発明のインクジェット記録用媒体において、上記水溶性樹脂の含有量としては、インク受容層の全固形分質量に対して、9〜40質量%が好ましく、12〜33質量%がより好ましい。

【0254】

また、ポリビニルアルコール系樹脂は、前記その他の水溶性樹脂を併用してもよい。該他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコール系樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。

【0255】

本発明におけるインク受容層を主として構成する、前記の水溶性樹脂と上記の微粒子とは、それぞれ単一素材であってもよいし、複数の素材の混合系を使用してもよい。

尚、透明性を保持する観点からは、微粒子特にシリカ微粒子に組み合わせられる水溶性樹脂の種類が重要となる。上記相法シリカを用いる場合には、該水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、その中でも、鹼化度20〜100%のポリビニルアルコール系樹脂がより好ましく、特に鹼化度30〜99.5%のポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。

【0256】

前記ポリビニルアルコール系樹脂は、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基と上記シリカ微粒子の表面シラノール基とが水素結合を形成するため、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖単位とした三次元網目構造を形成し易くなる。この三次元網目構造の形成によって、空隙率が高く十分な強度のある多孔質構造のインク受容層が形成されると考えられる。

インクジェット記録において、上記の様に得られた多孔質のインク受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク「にじみ」の発生しない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0257】

(微粒子と水溶性樹脂との含有比)

インクジェット記録用媒体において、インク受容層内の前記微粒子(x)と上記水溶性樹脂(y)との質量含有比〔P/B比(x/y)〕は、該インク受容層の膜構造及び膜強度に大きな影響を与える。即ち、該質量含有比〔P/B比〕が大きくなると、空隙率や細孔容積、表面積(単位質量当たり)が大きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。

【0258】

本発明のインク受容層では、上記質量含有比〔P/B比(x/y)〕としては、該P/B比が大き過ぎることに起因する、膜強度の低下や乾燥時のひび割れを防止し、且つ該P/B比が小さ過ぎることによって、該空隙が樹脂によって塞がれ易くなり、空隙率が減少すること
10

【0259】

インクジェット記録プリンターの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力加わる
ことがあるので、インク受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。またシート状に裁断加工する場合、インク受容層の割れや剥がれ等を防止する上でも、インク受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。これらの場合を考慮すると、上記P/B比(x/y)としては5以下がより好ましく、一方、インクジェット記録プリンターで、高速インク吸収性を確保する観点からは、2以上であることがより好ましい。

【0260】

具体的には、例えば、平均一次粒子径が20nm以下の気相法シリカ微粒子と水溶性樹脂とを、P/B比(x/y)2~5で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖とする三次元網目構造が形成され、その平均細孔径が30nm以下、空隙率が50~80%、細孔比容積が0.5ml/g以上、比表面積が100m²/g以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成すること
20

【0261】

(架橋剤)

本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層は、上記水溶性樹脂を含む塗布層が更に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含むことが好ましく、特に前記微粒子及び上記水溶性樹脂とを併用し、更に架橋剤と水溶性樹脂との架橋反応によって硬化された多孔質膜である態様が好ましい。
30

【0262】

上記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好ましい。該ホウ素化合物としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩(例えば、オルト硼酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩(例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$)、メタ硼酸塩(例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2)、四硼酸塩(例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、五硼酸塩(例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_8\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_8)等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、特に硼酸が好ましい。
40

【0263】

水溶性樹脂の架橋剤として、上記のホウ素化合物以外の化合物を使用することもできる。例えば、

ホルムアルデヒド、グリоксиザール、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒド、ジアリデヒドスターチ、植物ガムのジアリデヒド誘導体等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、1,2-シクロペンタンジオン、3-ヘキセン-2,5-ジオン等のケトン系化合物；ビス(2-クロロエチル)炭素、ビス(2-クロロエチル)スルホン、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン、1,3-ビス(ビニルスルホニル)-2-プロパノール、N,N'-エチレンジス(ビニルスルホニルアセタミド)、ジビニルケトン、1,3-ビス(アクリロイル)尿
50

素、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；トリメチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン、メラミン、ペンゾグアナミン、メラミン樹脂等のメラミン化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、スビログリコールジグリシジルエーテル、フェノール樹脂のポリグリシジルエーテル等のエポキシ化合物；

【0264】

1, 6-ヘキサメチレンジイソシナネート、キシレンジイソシナネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号等に記載のアジリジ系化合物；米国特許明細書第3100704号等に記載のカルボジイミド系化合物；1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアリデヒド系化合物；2, 3-ジヒドロキシオキサン等のジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミ、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の金属含有化合物；テトラエチレンペンタミン等のポリアミン化合物；アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物；オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー等；米国特許明細書第2725294号、米国特許明細書第2725295号、米国特許明細書第2726162号、米国特許明細書第3834902号等に記載の多価酸の無水物、酸クロリド、ビスルホナート化合物；米国特許明細書第3542558号、米国特許明細書第3251972号等に記載の活性エステル化合物等が挙げられる。

上記の架橋剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組合わせて用いることもできる。

【0265】

本発明においては、上記の架橋硬化は、微粒子や水溶性樹脂等を含有する塗布液（以下、「塗布液A」ということがある。）及び／又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、且つ（1）上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時に、又は（2）上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前、の何れかの時に、pHが8以上の塩基性溶液（以下、「塗布液B」ということがある。）を上記塗布層に付与することにより行うことが好ましい。

【0266】

pHが8以上の上記塩基性溶液（「塗布液B」）中には、塩基として、後述の1級～3級アミノ基を有するポリマー媒染剤の他に、塩基性を示す有機化合物、無機化合物（金属錯体又は有機酸の塩を含む）、或いは塩基プレカーサー等を用いることができる。この様な化合物としては、例えば、アンモニアなどの塩を形成しているアンモニウム塩系化合物、1級～3級アミノ基を有する低分子～オリゴマー化合物、4級アンモニウム塩の水酸化物、含窒素ヘテロ環系化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属類の水酸化物や酸の塩等が挙げられる。

具体的には、アンモニア水、炭酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、トルエンスルホン酸アンモニウム、酸性基を有するポリマー、ラテックスのアンモニウム塩、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジアルルアミン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、ジメチルピペリジン、イミダゾール、水酸化テトラメチルアンモニウム、酢酸ナトリウム、グアニジン、等が挙げられる。

これらの中でも、塩基としては、インクジェット記録用媒体の紙面pHの調整の点で、少なくとも1種がアンモニウム塩系化合物であることが好ましい。

【0267】

上記架橋剤の付与は、ホウ素化合物を例にとると、下記の様に行われることが好ましい。即ち、インク受容層が、微粒子やポリビニルアルコールを含む水溶性樹脂を含有する塗布液（塗布液A）を塗布した塗布層を架橋硬化させた層である場合、該架橋硬化は、（1）

10

20

30

40

50

）上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、又は（２）上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前、の何れかの時に、pHが8以上の塩基性溶液（塗布液B）を上記塗布層に付与することにより行われる。架橋剤たるホウ素化合物は、塗布液A、又は塗布液Bのいずれかに含有すればよく、塗布液A及び塗布液Bの両方に含有させておいてもよい。

本発明のインク受容層における上記架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して1〜50質量%が好ましく、5〜40質量%がより好ましい。

【0268】

（媒染剤）

本発明のインクジェット記録用媒体においては、形成画像の耐水性及び耐経時ニジミの改善を図るために、インク受容層に媒染剤を含有せしめることが好ましい。

上記媒染剤としては有機媒染剤としてカチオン性のポリマー（カチオン性媒染剤）、又は無機媒染剤が好ましく、該媒染剤をインク受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用が働き色材を安定化し、耐水性や耐経時ニジミを向上させることができる。この様な有機媒染剤及び無機媒染剤は夫々単独で使用してもよく、有機媒染剤及び無機媒染剤を併用してもよい。

【0269】

媒染剤の使用手順としては、微粒子と水溶性樹脂を含む前記塗布液Aに添加する方法、又は微粒子との間で凝集を生ずる懸念がある場合には、前記塗布液Bに添加して塗布する方法のどちらも利用できる。

上記カチオン性媒染剤としては、カチオン性基として、第1級〜第3級アミノ基、又は第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。これら媒染剤は、インク受容層のインク吸収性を向上させる観点より、質量平均分子量が500〜10000の化合物が好ましい。

上記ポリマー媒染剤としては、第1級〜第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染モノマー」ということもある。）との共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

【0270】

上記単量体（媒染モノマー）としては、例えば、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N、N-ジエチル-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N、N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド；

【0271】

トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N、N、N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N、N、N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N、N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エ

10

20

30

40

50

チルアンモニウムクロライド、N、N-ジエチル-N-メチル-N-2-（4-ビニルフェニル）エチルアンモニウムアセテート；

【0272】

N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0273】

具体的化合物としては、例えば、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（アクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-（アクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-（メタクリロイルオキシ）プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-（メタクリロイルオキシ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（メタクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-（メタクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-（メタクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-（メタクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（アクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-（アクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-（メタクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-（アクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-（アクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド；

【0274】

N、N-ジメチル-N-エチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、N、N-ジエチル-N-メチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-エチル-3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムプロマイド、トリメチル-3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムプロマイド、トリメチル-2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。

その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール等も挙げられる。

【0275】

また、アリルアミン、ジアリルアミンやその誘導体及び塩なども利用できる。このような化合物の例としては、例えば、アリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルアミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリルアミン硫酸塩、ジアリルメチルアミン及びその塩（該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など）、ジアリルエチルアミン及びその塩（該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など）、ジアリルジメチルアンモニウム塩（該塩の対アニオンとしてはクロライド、酢酸イオン硫酸イオンなど）が挙げられる。尚、これらのアリルアミン及びジアリルアミン誘導体はアミンの形態では重合性が劣るので塩の形で重合し、必要に応じて脱塩することが一般的である。

また、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等の単量体（モノマー）を用いて重合し、重合後に加水分解によってビニルアミン構造単位とすること、及びこれを塩

10

20

30

40

50

にしたものも利用できる。

【0276】

上記非媒染モノマーとは、第1級～第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性或いはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、或いは相互作用が実質的に小さいモノマーを指す。

上記非媒染モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

【0277】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート等が好ましい。

上記非媒染モノマーも、1種単独で又は2種以上を組合せて使用できる。

【0278】

更に、前記ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドと他のモノマー（媒染モノマー、非媒染モノマー）との共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドと SO_2 との共重合体、ポリジアリルメチルアミン塩酸塩、ポリジアリル塩酸塩等に代表される環状アミン樹脂およびその誘導体（共重合体も含む）；ポリジエチルメタクリロイルオキシエチルアミン、ポリトリメチルメタクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルベンジルメタクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルヒドロキシエチルメタクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド等に代表される2級アミノ、3級アミノまたは4級アンモニウム塩置換アルキル(メタ)アクリレート重合体及び他のモノマーとの共重合体；ポリエチレンジイミンおよびその誘導体、ポリアリルアミン及びその誘導体、ポリビニルアミン及びその誘導体等に代表されるポリアミン系樹脂；ポリアミド-ポリアミン樹脂、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂等に代表されるポリアミド樹脂；カチオン化でんぷん、キトサンおよびキトサン誘導体等に代表される多糖類；ジアンジアミドホルマリン重縮合物、ジアンジアミドエチレントリアミン重縮合物等に代表されるジアンジアミド誘導体；ポリアミジンおよびポリアミジン誘導体；ジメチルアミンエピクロロヒドリン付加重合物等に代表されるジアルキルアミンエピクロロヒドリン付加重合物およびその誘導体；第4級アンモニウム塩置換アルキル基を有するスチレン重合体およびその他のモノマーとの共重合体等も好適に挙げることができる。

【0279】

前記ポリマー媒染剤として、具体的には、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430、同25485

10

20

30

40

50

64号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号、特開平1-161236号、同10-81064号、同10-157277号、同10-217601号、特開2001-138621号、同2000-211235号、同2001-138627号、特開平8-174992号、特公平5-35162号、同5-35163号、同5-35164号、同5-88846号、特許第2648847号、同2661677号等の各公報に記載のもの等が挙げられる。

【0280】

本発明の媒染剤としては無機媒染剤を用いることも可能で、多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物等が挙げられる。

10

無機媒染剤の具体例としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロビウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、ビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

【0281】

具体的化合物としては、例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガニウム、ギ酸マンガニウム、硫酸マンガニウム、硫酸アンモニウム、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、1,2タングストリン酸n水和物、1,2タングストはい酸26水和物、塩化モリブデン、1,2モリブドリン酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロビウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

20

30

【0282】

本発明の無機媒染剤としては、アルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物、元素周期律表第IIIB族シリーズの金属化合物（塩又は錯体）が好ましい。

40

本発明でインク受容層に含まれる上記媒染剤の含有量は、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0283】

（その他の成分）

本発明のインクジェット記録用媒体は、必要に応じて、更に各種の公知添加剤、例えば酸、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、にじみ防止剤、防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、マット剤、カール防

50

止剤、耐水化剤等を含有することができる。

【0284】

本発明において、インク受容層は酸を含有していてもよい。酸を添加することで、インク受容層の表面pHを3～8、好ましくは4～7に調整する。これにより白地部の耐黄変性が向上するので好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会（J. T A P P I）の定めた表面pHの測定の内、A法（塗布法）により測定を行う。例えば、上記A法に相当する（株）共立理化学研究所製の紙面用pH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

【0285】

具体的な酸の例としては、辛酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、サリチル酸、サリチル酸金属塩（Zn, Al, Ca, Mg等の塩）、メタンスルホン酸、イタコン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、バルビツール酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフタレンジルスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルファニル酸、スルファミン酸、 α -レゾルシン酸、 β -レゾルシン酸、 γ -レゾルシン酸、没食子酸、フロログリシン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、ほう酸、ボロン酸、前記媒染剤で酸性を示すもの等が挙げられる。これらの酸の添加量は、インク受容層の表面pHが3～8、特に4～7になる様に決めればよい。

上記の酸は金属塩（例えばナトリウム、カリウム、カルシウム、セシウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、塩コバニウム、ランタン、イットリウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩）、又はアミン塩（例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ポリアリルアミンなど）等の形態で使用してもよい。

【0286】

本発明においては、インク受容層が紫外線吸剤、酸化防止剤、ニジミ防止剤等の保存性向上剤を含有することが好ましい。

これら紫外線吸剤、酸化防止剤、ニジミ防止剤としては、アルキル化フェノール化合物（ヒンダードフェノール化合物を含む）、アルキルチオメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェロール化合物、チオフェニルエーテル化合物、チオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、O-、N-、S-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシルアミノフェノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール化合物、2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物（所謂TEMPO化合物を含む）、2-（2-ヒドロキシフェニル）1, 3, 5, -トリアジン化合物、金属不活性化剤、ホスフィット化合物、ホスホナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロ化合物、過酸化物スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ポリエーテル化合物、塩基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が挙げられる。

【0287】

これらの中でも、アルキル化フェノール化合物、チオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ポリア

10

20

30

40

50

ミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジド化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が好ましい。

【0288】

具体的な化合物例としては、特開2002-240421号、特願2002-13005号、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特開平11-170686号、特公平4-34512号、EP1138509号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2001-94829号、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号；

【0289】

特公昭45-4699号、同54-5324号、ヨーロッパ公開特許第223739号、同309401号、同309402号、同310551号、同第310552号、同第459416号、ドイツ公開特許第3435443号、特開昭54-48535号、同60-107384号、同60-107383号、同60-125470号、同60-125471号、同60-125472号、同60-287485号、同60-287486号、同60-287487号、同60-287488号、同61-160287号、同61-185483号、同61-211079号、同62-146678号、同62-146680号、同62-146679号、同62-282885号、同62-262047号、同63-051174号、同63-89877号、同63-88380号、同63-88381号、同63-113536号；

【0290】

同63-163351号、同63-203372号、同63-224989号、同63-251282号、同63-267594号、同63-182484号、特開平1-239282号、特開平2-262654号、同2-71262号、同3-121449号、同4-291685号、同4-291684号、同5-61166号、同5-119449号、同5-188687号、同5-188686号、同5-110490号、同5-1108437号、同5-170361号、特公昭48-43295号、同48-33212号、米国特許第4814262号、同第4980275号等の各公報に記載のものが挙げられる。

【0291】

上記その他の成分としては、1種を単独でも2種以上を併用してもよい。この様なその他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルジョン化、油滴化して添加してもよく、マイクロカプセル中に内包することもできる。本発明のインクジェット記録用媒体では、上記その他の成分の添加量としては、0.01~10g/m²が好ましい。

【0292】

また、無機微粒子の分散性を改善する目的で、無機粒子の表面をシランカップリング剤等で処理してもよい。該シランカップリング剤としては、カップリング処理を行なう部位の他に、有機官能性基（例えば、ビニル基、アミノ基（1級~3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基）、エポキシ基、メルカプト基、クロロ基、アルキル基、フェニル基、エステル基等）を有するものが好ましい。

【0293】

本発明において、インク受容層用塗布液は界面活性剤を含有しているのが好ましい。該界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性系、フッ素系、シリコン系界面活性剤等のいずれも使用可能である。

上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルおよびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノエ

10

20

30

40

50

チルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等)、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル類(例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等)、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類(例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等)、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類(例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等)、グリセリン脂肪酸エステル類(例えば、グリセロールモノオレート等)、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類(モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシエチレングリセリン等)、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類(ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等)、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アセチレングリコール類(例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、及び該ジオールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等)等が挙げられ、ポリオキシアルキルエーテル類が好ましい。該ノニオン系界面活性剤は、後述する塗布液(A)及び塗布液(B)において使用することができる。また、上記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0294】

上記両性界面活性剤としては、アミノ酸型、カルボキシアニオンモノウムベタイン型、スルホンアンモニウムベタイン型、アンモニウム硫酸エステルベタイン型、イミダゾリウムベタイン型等が挙げられ、例えば、米国特許第3, 843, 368号、特開昭59-49535号、同63-236546号、特開平5-303205号、同8-262742号、同10-282619号、特許第2514194号、特許2759795号、特開2000-351269号の各公報等に記載されているものを好適に使用できる。上記両性界面活性剤の中でも、アミノ酸型、カルボキシアニオンモノウムベタイン型、スルホンアンモニウムベタイン型が好ましい。上記両性界面活性剤は1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0295】

上記アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩(例えば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム)、アルキル硫酸エステル塩(例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン)、スルホン酸塩(例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)、アルキルスルホコハク酸塩(例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム)、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が好適に挙げられる。

上記カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられる。

【0296】

上記フッ素系界面活性剤としては、電解フッ素化、テロメリゼーション、オリゴメリゼーション等の方法を用いて、パーフルオロアルキル基を持つ中間体をへて誘導される化合物が挙げられる。

例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキルリン酸エステル等が挙げられる。

【0297】

上記シリコン系界面活性剤としては、有機官能基で変性したシリコンオイルが好ましく、シロキサン主鎖構造の側鎖を有機基で変性したもの、両末端を変性したもの、片末端を変性したものが挙げられる。有機官能基変性としては、アミノ変性、ポリエーテル変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、アルキル変性、アラルキル変性、

フェノール変性、フッ素変性等が挙げられる。

【0298】

本発明で界面活性剤の含有量としては、インク受容層用塗布液に対して0.001～2.0%が好ましく、0.01～1.0%がより好ましい。また、インク受容層用塗布液として2液以上を用いて塗布を行なう場合には、それぞれの塗布液に界面活性剤を添加するのが好ましい。

【0299】

本発明において、インク受容層はカール防止用に高沸点有機溶剤を含有するのが好ましい。該高沸点有機溶剤は常圧で沸点が150℃以上の有機化合物であり、水溶性又は疎水性の化合物である。これらは、室温で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。

具体的には、芳香族カルボン酸エステル類（例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニルなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えば、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸メチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチルグルコン酸トリエチルなど）、リン酸エステル類（例えば、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジルなど）、エポキシ類（例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メチルなど）、アルコール類（例えば、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1,2,3-ブタントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,4-ペンタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコールなど）、植物油（例えば、大豆油、ヒマワリ油など）高級脂肪族カルボン酸（例えば、リノール酸、オレイン酸など）等が挙げられる。

【0300】

（支持体）

本発明に用いる支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。インク受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。また、CD-ROM、DVD-ROM等の読み出し専用光ディスク、CD-R、DVD-R等の追記型光ディスク、更には書き換え型光ディスクを支持体として用い、レーベル面側にインク受容層を付与することもできる。

【0301】

上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで用いられる時の輻射熱に耐え得る耐熱性を有する材料が好ましい。この様な材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリスホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げられる。中でも、ポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましい。

上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い易い点で、50～200μmが好ましい。

【0302】

高光沢性の不透明支持体としては、インク受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。

上記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に準拠して求められる値である。その様な支持体としては具体的には、下記の支持体が挙げられる。

【0303】

例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエス

10

20

30

40

50

テル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダ－処理が施されていてもよい。）高光沢性のフィルム；或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等が挙げられる。

白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適に挙げることができる。更に銀塩写真用印刷紙に用いられるレジンコート紙も好ましい。

【0304】

上記不透明支持体の厚みについては特に制限はないが、取り扱い易さの点で、50～300 μm が好ましい。

【0305】

また、上記支持体の表面には、濡れ特性及び接着性を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用するのが望ましい。

【0306】

次に、上記レジンコート紙に用いられる原紙について詳述する。

該原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、或いはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。

但し、LBSP及び／又はLDPの含有率としては、10質量％～70質量％が好ましい。

【0307】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも好適である。また原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0308】

抄紙に使用するパルプの漉水度としては、CSFの規定で200～500 ml が好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量％と42メッシュ残分の質量％との和が30～70％であることが好ましい。尚、4メッシュ残分は20質量％以下であることが好ましい。

【0309】

原紙の坪量としては、30～250 g が好ましく、特に50～200 g が好ましい。原紙の厚さとしては、40～250 μm が好ましい。原紙は、抄紙段階又は抄紙後にカレンダ－処理を施して高平滑性を付与することもできる。原紙密度は0.7～1.2 g/ m^2 （JIS P-8118）が一般的である。

更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20～200 g が好ましい。

【0310】

原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙に添加できるものと同様のサイズ剤を使用できる。

原紙のpHは、JIS P-8113で規定された熱水抽出法により測定される値で、5～9であることが好ましい。

【0311】

10

20

30

40

50

原紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）及び／又は高密度ポリエチレン（HDPE）であるが、更にLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0312】

特に、インク受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙等で頻繁に実施されている様に、ルチル又はアナターゼ型の酸化チタン及び蛍光増白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度や白色度及び色相を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としてはポリエチレンに対して、概ね3～20質量%が好ましく、4～13質量%がより好ましい。ポリエチレン層の厚みは特に限定はされないが、表裏面層とも10～50μmが好適である。更にポリエチレン層上にインク受容層との密着性を付与する為に、下塗り層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステルやゼラチン、PVAが好ましい。また該下塗り層の厚みとしては、0.01～5μmが好ましい。

【0313】

ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、溶融ポリエチレンを原紙の表面上に押し出してコーティングする工程で、所謂型付け処理を行なって通常の写真用印画紙で得られる様なマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

【0314】

支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水溶性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される上記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーライト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロゲンサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックビグメント、アクリル系プラスチックビグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0315】

バックコート層に用いられる上記水溶性バインダーとしては、例えば、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤や抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0316】

（インクジェット記録用媒体の作製）

本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層は、例えば、支持体表面に少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含む第1の塗布液（「塗布液（A）」）と言うこともある。）を塗布し、（1）該塗布と同時に、（2）該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前、の何れかの時に、少なくとも媒染剤を含むpHが8以上の第2の塗布液（「塗布液（B）」）と言うこともある。）を付与した後、該第2の塗布液を付与した塗布層を架橋硬化させる方法（Wet-on-Wet法）により形成されるのが好ましい。ここで、本発明に係る前記硫黄含有化合物は、上記第1の塗布液（塗布液（A））或いは第2の塗布液（塗布液（B））の少なくとも一方に含有されるのが好ましい。また、上記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤も、上記塗布液（A）或いは塗布液（B）の少なくとも一方に含有されるのが好ましい。

この様にして架橋硬化させたインク受容層を設けることは、インク吸収性や膜のヒビ割れ防止などの観点から好ましい。

【0317】

上記の様にすると、媒染剤がインク受容層の表面近くに多く存在するので、インクジェットの色材が効果的に十分に媒染され、印字後の文字や画像の耐水性が向上するので好ましい。媒染剤の一部は上記塗布液（Ａ）に含有させてもよく、その場合は、塗布液（Ａ）と塗布液（Ｂ）の媒染剤は同じものでも異なってもよい。

【0318】

本発明において、少なくとも微粒子（例えば、気相法シリカ）と水溶性樹脂（例えば、ポリビニルアルコール）とを含有するインク受容層用塗布液（塗布液（Ａ））は、例えば、以下の様にして調製することができる。即ち、

気相法シリカ微粒子と分散剤を水中に添加して（例えば、水中のシリカ微粒子は１０～２０質量％）、高速回転湿式コロイドミル（例えば、エム・テクニク（株）製の「クレアミックス」）を用いて、例えば１００００rpm（好ましくは５０００～２００００rpm）の高速回転の条件で、例えば２０分間（好ましくは１０～３０分間）かけて分散させた後、架橋剤（ホウ素化合物）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）水溶液（例えば、上記気相法シリカの１／３程度の質量のＰＶＡとなる様に）を加え、更に本発明に係る前記硫黄含有化合物をインク受容層用塗布液に含ませる場合には該化合物を加えて、上記と同じ回転条件で分散を行うことにより調製することができる。得られた塗布液は均一なゾル状態であり、これを下記の塗布方法で支持体上に塗布し乾燥させることにより、三次元網目構造を有する多孔質構造のインク受容層を形成することができる。

【0319】

また、上記気相法シリカと分散剤とからなる水分散物の調製は、気相法シリカ水分散液を予め調製し、該水分散液を分散剤水溶液に添加してもよいし、分散剤水溶液を気相法シリカ水分散液に添加してもよいし、同時に混合してもよい。また、気相法シリカ水分散液ではなく、粉体の気相法シリカを用いて上記の様に分散剤水溶液に添加してもよい。

上記の気相法シリカと分散剤とを混合した後、該混合液を分散機を用いて細粒化すること、平均粒子径５０～３００nmの水分散液を得ることができる。該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機や媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等の従来より公知の各種分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的に行い得るという観点から、攪拌型分散機、コロイドミル分散機又は高圧分散機が好ましい。

【0320】

また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、ｎ-プロパノール、イソプロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0321】

また、上記分散剤としてはカチオン性のポリマーを用いることができる。カチオン性のポリマーとしては、前述の媒染剤の例などが挙げられる。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。

上記分散剤の微粒子に対する添加量は、０、１％～３０％が好ましく、１％～１０％がより好ましい。

【0322】

本発明のインク受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができる。

【0323】

インク受容層用塗布液（塗布液（Ａ））の塗布と同時に又は塗布した後に、該塗布層に塗布液（Ｂ）が付与されるが、該塗布液（Ｂ）は、塗布後の塗布層（Ａ）が減率乾燥速度を

10

20

30

40

50

示す様になる前に付与してもよい。即ち、インク受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示す間に、媒染剤を導入することで好適に製造される。

【0324】

ここで、前記「塗布層が減率乾燥速度を示す様になる前」とは、通常、インク受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤（分散媒体）の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥速度」の現象を示す。この「恒率乾燥速度」を示す時間については、例えば、「化学工学便覧」（頁707～712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0325】

上記の通り、第1の塗布液の塗布後、該塗布層が減率乾燥速度を示す様になるまで乾燥されるが、この乾燥は一般に温度50～180℃で0.5～10分間（好ましくは、0.5～5分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが、通常は上記範囲が適切である。

【0326】

上記第1の塗布層が減率乾燥速度を示す様になる前に付与する方法としては、（1）塗布液（B）を塗布層上に更に塗布する方法、（2）スプレー等の方法により噴霧する方法、（3）塗布液（B）中に該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0327】

前記方法（1）において、塗布液（B）を塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、パーコーター等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、パーコーター等の様に、既に形成されている第1塗布層にコーターが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0328】

上記媒染剤溶液（塗布液（B））の付与後は、一般に温度40～180℃で0.5～30分間加熱され、乾燥及び硬化が行われる。中でも、温度40～150℃で1～20分間加熱することが好ましい。

【0329】

また、上記媒染剤溶液（塗布液（B））を、インク受容層塗布液（塗布液（A））を塗布すると同時に付与する場合、インク受容層塗布液（塗布液（A））及び媒染剤溶液（塗布液（B））を、該インク受容層塗布液（塗布液（A））が支持体と接触する様にして支持体上に同時塗布（重層塗布）し、その後、乾燥硬化させることによりインク受容層を形成することができる。

【0330】

上記の同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行なうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を温度40～150℃で0.5～10分間加熱することにより行なわれ、好ましくは、温度40～100℃で0.5～5分間加熱することにより行なわれる。

【0331】

上記の同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコーターにより行った場合、同時に吐出される2種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出口の附近で、即ち、支持体上に移る前に重層が形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された2層の塗布液は、支持体に移行する際に、既に2液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近では、吐出される2液が混合して増粘し易くなり、塗布作業に支障を来す場合がある。従って、上記の様に同時重層塗布する際は、インク受容層塗布液（塗布液（A））と媒染剤溶液（塗布液（B））の塗布と共に、バリアー層液（中間層液）を上記2液間に介在させて同時3重層塗

布することが好ましい。

【0332】

上記バリアー層液については、特に制限なく選択できる。例えば、水溶性樹脂を微量含む水溶液や水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、セルロース系樹脂（例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等）、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

【0333】

支持体上にインク受容層を形成した後、該インク受容層は、例えば、スーパーカレンダー、クロスカレンダー等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性や光沢度、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる（即ち、インク吸収性を低下させる）要因となることがあるため、空隙率の低下が少ない条件を設定して行うことが肝要である。

【0334】

カレンダー処理を行う場合のロール温度としては、 $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、 $50 \sim 400 \text{ kg/cm}$ が好ましく、 $100 \sim 200 \text{ kg/cm}$ がより好ましい。

【0335】

上記インク受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が 8 nL/mm^2 で、空隙率が 60% の場合であれば、層厚が約 $15 \mu\text{m}$ 以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録用媒体の場合には、インク受容層の層厚としては、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0336】

また、インク受容層の細孔径は、メジアン径で $0.005 \sim 0.050 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 0.035 \mu\text{m}$ がより好ましい。上記空隙率及び細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（（株）島津製作所製の商品名「ボアサイザー 9320-PC2」）を用いて測定することができる。

【0337】

また、インク受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、インク受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、 30% 以下であることが好ましく、 20% 以下であることがより好ましい。このヘイズ値は、ヘイズメーター（例えば、スガ試験機（株）製の「HGM-2DP」）を用いて測定することができる。

【0338】

本発明のインクジェット記録用媒体を構成する層（例えば、インク受容層或いはバック層など）には、ポリマー微粒子の分散物を添加してもよい。このポリマー微粒子分散物は、寸度安定化やカール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等のような膜物性の改良の目的で使用される。該ポリマー微粒子分散物については、特開昭 62-245258 号、同 62-131664 号、同 62-110066 号の各公報に記載がある。尚、ガラス転移温度が低い（ 40°C 以下の）ポリマー微粒子分散物を、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止することができる。

本発明のインクジェット記録用媒体は、インク受容層中又はインク受容層の最上層に熱可塑性樹脂を付与し、印画後、熱及び圧力、またはインク中の溶媒などにより均一層にすることも可能である。これにより、光沢性、耐オゾン性が更に向上する。

上記のような印画前後の処理の例としては、特許 3352414 号、特公平 5-50396 号、特公平 7-39206 号、特許 2908518 号、特許 2868840 号、特許 3359217 号、特開 2002-225415 号、特開 2002-127248 号、特

10

20

30

40

50

開 2 0 0 2 - 2 6 4 2 6 6 号記載の方法等が挙げられる。

【0339】

また、本発明のインクジェット記録用媒体は、特開平 1 0 - 8 1 0 6 4 号、同 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号、同 1 0 - 1 5 7 2 7 7 号、同 1 0 - 2 1 7 6 0 1 号、同 1 1 - 3 4 8 4 0 9 号、特開 2 0 0 1 - 1 3 8 6 2 1 号、同 2 0 0 0 - 4 3 4 0 1 号、同 2 0 0 0 - 2 1 1 2 3 5 号、同 2 0 0 0 - 3 0 9 1 5 7 号、同 2 0 0 1 - 9 6 8 9 7 号、同 2 0 0 1 - 1 3 8 6 2 7 号、特開平 1 1 - 9 1 2 4 2 号、同 8 - 2 0 8 7 号、同 8 - 2 0 9 0 号、同 8 - 2 0 9 1 号、同 8 - 2 0 9 3 号の各公報に記載の方法でも作製可能である。

【0340】

ーインクジェット記録方法ー

本発明のインクジェット記録方法においては、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【実施例】

【0341】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例中、「部」は「質量部」を、「%」は、「質量%」を意味する。

（実施例 1）

（水性インクの調整）

下記の成分に脱イオン水を加え 1 リッターとした後、3 0 ~ 4 0 °C で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後 KOH 1 0 m o l / L にて pH = 9 に調整し、平均孔径 0 . 2 5 μ m のマイクロフィルターを用いて減圧ろ過してライトマゼンタ用インク液を調整した。

・下記構造式で示されるマゼンタ染料（T-1）	7 . 5 g / L
・ジエチレングリコール	5 0 g / L
・尿素	1 0 g / L
・グリセリン	2 0 0 g / L
・トリエチレングリコールモノブチルエーテル	1 2 0 g / L
・2 - ピロリドン	2 0 g / L
・トリエタノールアミン	6 . 9 g / L
・ベンゾトリアゾール	0 . 0 8 g / L
・サーフィノール 4 6 5	

（界面活性剤 エアープロダクスジャパン製） 1 0 . 5 g / L

・PROXEL XL-2（殺菌剤：ICI ジャパン製） 3 . 5 g / L

【0342】

さらに染料種、添加剤を変えることにより、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを調整し、表 1 に示す濃度のインクセット 1 0 1 を作製した。

【0343】

【表 1】

(インクセット101の組成)

	ラベンダー	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料(g/L)	T-1(7.5)	T-1(30.0)	T-2(6.75)	T-2(35.0)	T-3(29.0)	T-4(20.0) T-5(20.0) T-6(20.0) T-3(21.0)
ジエチレングリコール(g/L)	50	80	170	110	90	10
尿素(g/L)	10	70	-	-	-	-
グリセリン(g/L)	200	150	170	150	150	150
トリエチレングリコール モノブチルエーテル(g/L)	120	120	130	130	130	-
ジエチレングリコール モノブチルエーテル(g/L)	-	-	-	-	-	110
2-ピロリジン(g/L)	20	-	-	-	-	50
サリチン酸(g/L)	10.5	10	9.8	10.5	-	-
サリチン酸STG(g/L)	-	-	-	-	8.5	9.8
トリエタノールアミン(g/L)	6.9	7	6	6	0.9	15
ベンゾトリアゾール(g/L)	0.08	0.07	0.08	0.08	-	0.06
Proxel XL2(g/L)	3.5	1.5	1.1	1.2	1.5	1.1

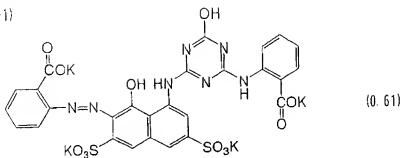
10

【0344】

20

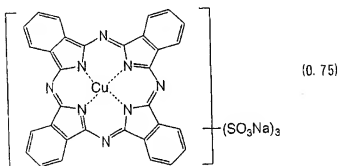
【化 5 9】

(T-1)



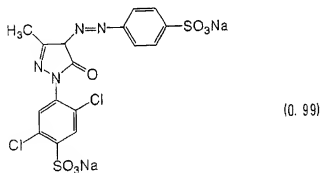
10

(T-2)



20

(T-3)

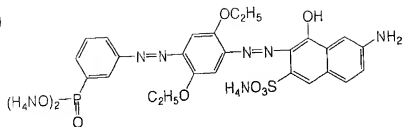


30

【 0 3 4 5】

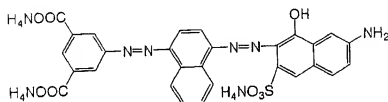
【化 60】

(T-4)



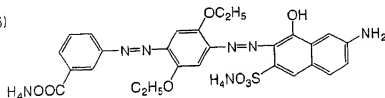
10

(T-5)



20

(T-6)



【0346】

次にインクセット101のライトマゼンタ、マゼンタ、ライトシアン、シアン、イエローの各インクについて染料種を表2に従うように変更し、インクセット102-106を作製した。尚、染料を変更する場合、等モルずつ置き換えて使用することを基準とし、各インク液の透過濃度がインクセット101と同等となるように染料濃度を調整した。また、染料を併用する場合には等モルずつ使用した。

30

【0347】

【表2】

インクセット	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー
101	T-1	T-1	T-2	T-2	T-3
102	T-1	T-1	C-10	C-10	T-3
103	M-11	M-11	T-2	T-2	T-3
104	M-11	M-11	C-10	C-10	T-3
105	M-10	M-10	C-40	C-40	Y-4
106	M-6	M-3	C-42	C-40	Y-24 Y-25

40

【0348】

(支持体の作製)

LBKP100部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナによりカナディアンフリーネス300mlまで叩解し、エポキシ化ベンゼン酸アミド0.5部、アニオンポリ

50

アクリルアミド 1.0 部、ポリアミドポリアミンエビクロロヒドリン 0.1 部、カチオン
ポリアクリルアミド 0.5 部を、いずれもパルプに対する絶対質量比で添加し、長網抄紙
機により秤量し 170 g/m^2 の原紙を抄造した。

【0349】

上記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール 4% 水溶液に蛍光増白剤
(住友化学工業(株)製の「Whitex BB」)を 0.04% 添加し、これを絶対乾質
量換算で 0.5 g/m^2 となるように上記原紙に含浸させ、乾燥した後、更にキャレンダ
ー処理を施して密度 1.05 g/ml に調整された基紙を得た。

【0350】

得られた基紙のワイヤー面(裏面)側にコロナ放電処理を行なった後、溶融押出機を用
いて高密度ポリエチレンを厚さ $19 \mu\text{m}$ となるようにコーティングし、マット面からなる
樹脂層を形成した(以下、樹脂層面を「ウラ面」と称する。)。このウラ側の樹脂層に更
にコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム(日産化学工業
(株)製の「アルミナゾル 100」)と二酸化ケイ素(日産化学工業(株)製の「スノー
テックス O」)とを 1:2 の質量比で水に分散した分散液を、乾燥質量が 0.2 g/m^2
となる様に塗布した。

【0351】

更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面(表面)側にコロナ放電処理を施した
後、アナターゼ型二酸化チタン 10%、微量の群青、及び蛍光増白剤 0.01% (対ポリ
エチレン)を含有し、MFR(メルトフローレート) 3.8 の低密度ポリエチレンを、溶
融押出機を用いて、厚み $29 \mu\text{m}$ となるように押し出し、高光沢な熱可塑性樹脂層を基紙
の表面側に形成し(以下、この高光沢面を「オモテ面」と称する。)、目的とする支持体
を得た。

【0352】

〔インクジェット記録用シート(1)の作成〕

(インク受容層用塗布液 A の調製)

下記組成中の (1)気相法シリカ微粒子、(2)イオン交換水及び(3)分散剤(シャロール
DC-902P)を混合し、KD-P((株)シンマルエンタープライズ製)を用いて分
散させた後、(4)ポリ塩化アルミニウム、(5)酢酸ジルコニル及び(6)ホウ酸水を添加し、
ディゾルバーを用いて回転数 2000 rpm で 10 分間攪拌した後、(7)ポリビニルアル
コールを添加し、回転数 2000 rpm で 10 分間攪拌した。更に(8)界面活性剤と(9)イ
オン交換水とを含む溶液を添加し、回転数 2000 rpm で 5 分間攪拌して、目的とする
インク受容層用塗布液(A)を調製した。

【0353】

〈インク受容層用塗布液(A)の組成〉

- | | |
|---|--------|
| (1)気相法シリカ微粒子 | 10 部 |
| (株)トクヤマ製「レオロシル Q S-30」平均一次粒径 7 nm | |
| (2)イオン交換水 | 51.6 部 |
| (3)分散剤 | 1 部 |
| (シャロール DC-902P、51% 水溶液、第一工業製薬(株)製) | 40 |
| (4)ポリ塩化アルミニウム | 0.6 部 |
| (40% 水溶液、基本構造式: $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ 、塩基度 83%、媒染剤) | |
| (5)酢酸ジルコニル(25% 水溶液、媒染剤) | 0.3 部 |
| (6)ホウ酸水(5% 水溶液、架橋剤) | 8 部 |
| (7)ポリビニルアルコール(8% 水溶液、水溶性樹脂) | 27.8 部 |
| (株)クラレ製「PVA 235」、けん化度 88 モル%、重合度 3500) | |
| (8)界面活性剤(オルフィン PD-101、日信化学工業(株)製) | 0.1 部 |
| (9)イオン交換水 | 25.6 部 |

【0354】

(インクジェット記録用シートの作製)

前記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を施した後、上記で得られたインク受容層用塗布液（Ａ）を、支持体のオモテ面にエクストルージョン・ダイコーターを用いて 200 ml/m^2 の塗布量で塗布し（塗布工程）、熱風乾燥機にて 80°C （風速 $3\sim 8\text{ m/s}$ ）で塗布層の固形分濃度が 20% になるまで乾燥させた。この塗布層は、この間は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の媒染剤塗布液（Ｂ）に 30 秒間浸漬して上記塗布層上にその 20 g/m^2 を付着させ（媒染剤溶液を付与する工程）、更に温度 80°C の下で 10 分間乾燥させた（乾燥工程）。これにより、乾燥膜厚が $32\text{ }\mu\text{m}$ のインク受容層が設けられた本発明のインクジェット記録用シート（１）を作製した。

【0355】

＜媒染剤塗布液（Ｂ）の組成＞

- | | | |
|--|-------|----|
| (1) 硼酸（架橋剤） | 0.65部 | 10 |
| (2) 炭酸ジルコニウムアンモニウム | 6.5部 | |
| （第一稀元素化学工業（株）製の「ジルコゾールAC-7」、 28% 水溶液） | | |
| (3) 炭酸アンモニウム | 6.0部 | |
| (4) イオン交換水 | 83.8部 | |
| (5) 界面活性剤（メガファックF-1405、大日本インキ化学（株）製） | 0.2部 | |

【0356】

〔インクジェット記録用シート（２）の作成〕

〔インクジェット記録用シート（１）の作成〕において、インク受容層用塗布液（Ａ）に、下記化合物（１） 0.3 部を添加したこと以外は、〔インクジェット記録用シート（１）の作成〕と同様にしてインクジェット記録用シート（２）を作製した。

【0357】

【化61】



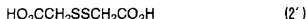
【0358】

〔インクジェット記録用シート（３）の作成〕

〔インクジェット記録用シート（１）の作成〕において、インク受容層用塗布液（Ａ）に、下記化合物（２） 0.6 部及び下記化合物（２'） 0.1 部を添加したこと以外は、〔インクジェット記録用シート（１）の作成〕と同様にしてインクジェット記録用シート（３）を作製した。

【0359】

【化62】



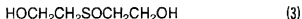
【0360】

〔インクジェット記録用シート（４）の作成〕

〔インクジェット記録用シート（１）の作成〕において、インク受容層用塗布液（Ａ）に、下記化合物（３） 0.5 部を添加したこと以外は、〔インクジェット記録用シート（１）の作成〕と同様にしてインクジェット記録用シート（４）を作製した。

【0361】

【化63】



【0362】

[インクジェット記録用シート(5)の作成]

[インクジェット記録用シート(1)の作成]において、インク受容層用塗布液(A)に、グアニルチオウレア0.4部を添加したこと以外は、[インクジェット記録用シート(1)の作成]と同様にしてインクジェット記録用シート(5)を作製した。

【0363】

[インクジェット記録用シート(6)の作成]

[インクジェット記録用シート(1)の作成]において、インク受容層用塗布液(A)に、下記化合物(4)0.4部及びトルエンスルフィン酸ナトリウム0.1部を添加したこと以外は、[インクジェット記録用シート(1)の作成]と同様にしてインクジェット 10
記録用シート(6)を作製した。

【0364】

【化64】



【0365】

[インクジェット記録用シート(7)の作成]

[インクジェット記録用シート(1)の作成]において、媒染剤塗布液(B)に、チオシアン酸ナトリウム2部を添加したこと以外は、[インクジェット記録用シート(1)の作成]と同様にしてインクジェット記録用シート(7)を作製した。 20

【0366】

[インクジェット記録用シート(8)の作成]

[インクジェット記録用シート(1)の作成]において、インク受容層用塗布液(A)に、メチオニンスルホキシド0.4部を添加したこと以外は、[インクジェット記録用シート(1)の作成]と同様にしてインクジェット記録用シート(8)を作製した。

【0367】

[インクジェット記録用シート(9)の作成]

[インクジェット記録用シート(1)の作成]において、インク受容層用塗布液(A)に、前記P-10を0.6部添加したこと以外は、[インクジェット記録用シート(1)の作成]と同様にしてインクジェット記録用シート(9)を作製した。 30

【0368】

(画像記録および評価)

インクセット101~106をインクジェットプリンターPM900C(セイコーエプソン株式会社製)のカートリッジに詰め、前記インクジェット記録用シート(1)~(7)に画像を印刷し、以下の評価をおこなった。

【0369】

<耐オゾン性>

耐オゾン性については、マゼンタ単色及びグレーの印字サンプルを作製し、以下の評価を行った。 40

(試験1)

マゼンタの反射濃度が1.0において、オゾンガス濃度が5ppmに設定されたボックス内に2日間試料を保存する。その後画像の反射濃度を測定する。そして、次の式に従いマゼンタ染料残存率を計算し、後記A、B、Cの基準で評価した。

【0370】

マゼンタ染料残存率 = (試験後のマゼンタ濃度 / 試験前のマゼンタ濃度) × 100

【0371】

マゼンタ染料残存率:

80%以上をA

70%以上80%未満をB

70%未満をC

【0372】

(試験2)

グレーの印字サンプルを作製し、以下の評価を行った。

オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間試料を保存する前後で
の色差を、次の方法により評価した。

即ち、印字直後の色度(a*1、b*1)および明度(L1)をグレッグ社製SPM100-11にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用いてキセノン光(85000ルクス)を7日間照射したのち、再び色度(a*2、b*2)、明度(L2)を測定し、光照射前後の色差(ΔE)を以下の数式(1)に従い求め評価した。

$$\Delta E = \{ (a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 + (L1 - L2)^2 \}^{1/2} \quad \text{数式(1)}$$

染料残存率について反射濃度が1.0、1.3、1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が10未満の場合をA、濃度によって10未満および10以上の両方の評価を含む場合をB、すべての濃度で10以上の場合をCとした。尚、ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。

【0373】

以上の結果を表3、表4に示す。

【0374】

【表3】

インクセット	インクジェット 記録用シート	耐オゾン性 マゼンタ	備考
101	(1)	C	比較例
102	(1)	C	比較例
103	(1)	B	比較例
104	(1)	B	比較例
105	(1)	B	比較例
106	(1)	B	比較例
101	(2)	C	比較例
101	(3)	C	比較例
101	(4)	C	比較例
101	(5)	C	比較例
102	(6)	C	比較例
102	(7)	C	比較例
103	(2)	A	本発明
104	(2)	A	本発明
105	(3)	A	本発明
106	(4)	A	本発明
104	(5)	A	本発明
105	(6)	A	本発明
106	(7)	A	本発明
106	(8)	A	本発明
106	(9)	A	本発明

【0375】

【表 4】

インクセット	インクジェット 記録用シート	耐オゾン性 グレー	備考
101	(1)	C	比較例
101	(2)	C	比較例
101	(3)	C	比較例
104	(2)	A	本発明
105	(3)	A	本発明
106	(4)	A	本発明
104	(5)	A	本発明
105	(6)	A	本発明
106	(7)	A	本発明
106	(8)	A	本発明
106	(9)	A	本発明

10

【0376】

上記表に示す通り、本発明の方法によれば、耐オゾン性に優れた画像を得ることができ
ることが判る。また、濃度、インク吸収性、光沢に優れ、ニジミの少ない画像が得られた 20

【産業上の利用可能性】

【0377】

本発明によれば、画像のオゾンガスに対する堅牢性に優れるインクジェット記録方法を
提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 永田 幸三

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02 FC06

2H086 BA01 BA02 BA15 BA31 BA53 BA56 BA60

4J039 BC40 BC60 BE02 BE33 EA15 EA16 EA17 EA48 GA24